

N° d'ordre : 401

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE COMPOSÉS ORGANOPHOSPHORÉS

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

Colette LAFFITE

Docteur de 3^e cycle (Chimie Organique)

Soutenue le 27 novembre 1965 devant la Commission d'examen

JURY :

MM. M. MOUSSERON Professeur

Président

H. CHRISTOL Professeur

M. MAURIN Maître de Conférences

} Assesseurs

N° d'ordre : 401

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE DE COMPOSÉS ORGANOPHOSPHORÉS

THÈSE

Présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

Colette LAFFITE

Docteur de 3^e cycle (Chimie Organique)

Soutenue le 27 novembre 1965 devant la Commission d'examen

JURY :

MM. M. MOUSSERON Professeur

Président

H. CHRISTOL Professeur

M. MAURIN

Maître de Conférences

} Assesseurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen

B. CHARLES

Assesseurs

R. JOUTY, FALGUEIRETTES

Doyen Honoraire

P. MATHIAS

Professeurs Honoraires

MM. R. JACQUES, M. CASTERAS, E. CARRIERE, E. TURRIERE, J. SOULA, G. DENIZOT, J. GRANIER.

Professeurs Titulaires

MM. M. MOUSSERON	Chimie	MM. J. MOTTE	Botanique
L. EMBERGER	Botanique	R. JOUTY	Physique
Ch. BOUHET	Physique	R. LEGENDRE	Zoologie
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale	C. CHALIN	Physique
J. P. ROIG	Physique	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie	E. PISTOULET	Physique
Mlle O. TUZET	Zoologie et Biologie Générale	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
Mlle G. CAUQUIL	Chimie	A. POTIER	Chimie Minérale
MM. G. COUCHET	Mécanique Supérieure	R. LAFONT	Physique
J. SALVINIEN	Chimie-Physique	R. JACQUER	Chimie
Mlle A. M. VERGNOUX	Physique	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
MM. J. AVIAS	Géologie	Mme J. CHARLES	Mathématiques
P. VIELES	Chimie	MM. P. CAILLON	Physique
J. RABINOVITCH	Physique (C. S. U.)	J. ROUZAUD	Chimie
E. KAHANE	Chimie Biologique	Ch. SAUVAGE	Botanique
J. J. MOREAU	Mécanique Rationnelle	P. DUMONTET	Physique
B. CHARLES	Mathématiques Pures	H. CHRISTOL	Chimie

Professeurs sans chaire

Mme M. de POUQUES	Botanique (C. S. U.)	MM. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée	P. DEMANGEON	Géologie
Mme M. LAFON	Mathématiques	A. BONNET	Botanique
M. M. MATTAUER	Géologie	J. P. LAFON	Mathématiques
G. TOURNE	Chimie	C. DELOUPY	Physique
L. EUZET	Zoologie (C. S. U.)	L. GRAMBAST	Botanique
J. REMY	Géologie	A. SAVELLI	Physique
Mme G. VERNET	Biologie Animale		

Maîtres de Conférences

Mlle N. PIREYRE	Botanique	MM. A. BASSOMPIERRE	Physique
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C. S. U.)	A. MARTINEAU	Mathématiques
M. E. GROUBERT	Physique	R. MARTY	Physiologie Animale
Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique	M. MAURIN	Chimie
MM. A. STEINER	Psychophysiologie	J. J. SOULIER	Chimie (C. S. U.)
G. LAMATY	Chimie	J. PARIS	Biologie Animale (C. S. U.)
R. GAUFRES	Chimie	P. MOLINO	Mathématiques (C. S. U.)
F. PROUST	Géologie	M. N. ROBY	Mathématiques (C. S. U.)

Chargés D'enseignement

MM. LEFRANC	Mathématiques	Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques (C. S. U.)
A. STURER	Mathématiques	M. L. CECCHI	Physique (C. S. U.)
		M. BOUGNOT	Physique

Secrétaire Principal

M. E. SIAU

A la mémoire de mon Mari

A tous les miens.



A Monsieur le Professeur MOUSSERON
Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A Monsieur le Professeur CHRISTOL
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

A Monsieur le Professeur MAURIN
Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT-PROPOS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur MOUSSERON pour la confiance qu'il m'a accordée en me nommant dans le laboratoire de spectrographie et pour m'avoir permis de réaliser ce travail. L'intérêt qu'il a montré pour mes recherches m'a été un encouragement précieux.

Monsieur le Professeur MOUSSERON m'a également fait le très grand honneur de m'accorder sa sympathie à un moment très pénible pour moi. J'aimerais surtout lui exprimer ici par ces quelques lignes de remerciements ma très respectueuse et très profonde gratitude.

C'est sous la haute direction de Monsieur le Professeur CHRISTOL que ces recherches ont été réalisées. Il m'a initiée à la spectrographie, me faisant bénéficier de ses larges connaissances. Je suis heureuse de lui adresser mes remerciements les plus sincères.

Je remercie Monsieur le Professeur MAURIN pour la bienveillance et la sympathie qu'il m'a toujours témoignées et pour la compétence avec laquelle il a guidé mon second sujet.

Je remercie bien vivement Madame CHRISTOL, chargée de recherches au C.N.R.S., qui m'a fait profiter de son expérience et dont les conseils m'ont été précieux dans l'élaboration de cette thèse.

Madame PETRUS et Mademoiselle LEVY m'ont facilité la réalisation de ce travail, je les remercie très amicalement.

C. L.

INTRODUCTION

Il semble inutile aujourd'hui de préciser l'intérêt que les chimistes, qu'ils soient organiciens, minéralistes et même agronomes, portent aux dérivés du phosphore. Le développement de la chimie des organophosphorés soulève des problèmes qui offrent un grand intérêt théorique et pratique : les transformations tautomères, les isomérisations, les transpositions... Des méthodes chimiques et physiques sont employées en vue de résoudre ces questions. Parmi ces méthodes, la spectrographie infrarouge est d'une grande utilité en particulier dans l'établissement des structures et pour des fins analytiques.

Dans chaque vibration fondamentale, tous les atomes d'une molécule sont affectés. Cependant, pour certaines, la majeure partie de l'énergie mécanique est localisée dans un groupe d'atomes particulier. Dans ce cas, on a pu légitimement considérer ce qu'on a appelé des "fréquences de groupe" caractéristiques de ces vibrateurs. La fréquence et l'intensité des vibrations d'un certain nombre de groupements OH, CO, NH₂ etc. apparaissent ainsi en relation étroite avec le comportement chimique des molécules hydroxylées, carbonylées ou aminées.

La stabilité des fréquences de groupe dans différentes molécules a été d'abord établie par des observations et ensuite expliquée théoriquement sur la base d'une quasi-invariabilité des constantes de force des liaisons. Ainsi toutes les molécules contenant les groupements C-H absorbent à $3\,300\text{ cm}^{-1}$, C=O $1\,700\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ $2\,100\text{ cm}^{-1}$. Les valeurs données se retrouvent dans un intervalle réduit de fréquence $\pm 100\text{ cm}^{-1}$. Dès lors, on s'est surtout attaché à déterminer et à sélectionner le plus grand nombre possible de telles fréquences se rapportant bien entendu, à un grand nombre de groupements caractéristiques.

Ces différentes fréquences de groupe peuvent provenir de vibrations mettant en jeu des variations de longueur : ce sont les vibrations de valence (ex : $\nu_{\text{C=O}} = 1\,700\text{ cm}^{-1}$) ou des variations d'angle (vibration de déformation : $\delta_{\text{C-H}} = 1\,450\text{ cm}^{-1}$).

La sélection des fréquences fondamentales nécessite la connaissance des régions spectrales et par conséquent le relevé et l'étude corrélative d'un très grand nombre de composés homologues, à défaut de la connaissance parfaite des forces agissant entre atomes liés et atomes non liés, de tous les angles et distances dont la détermination n'est pas toujours possible. Mais, dans certains cas, des formules empiriques permettent un calcul simple des fréquences de vibrations, c'est en particulier le cas pour les vibrations de valence auxquelles s'appliquent les formules de BADGER (1) et de GORDY (2).

Ainsi deux atomes (ou groupements d'atomes) de la molécule matérialisés par des masses ponctuelles liées entre elles par des forces de liaison peuvent être considérés comme un oscillateur harmonique simple dont la fréquence peut être calculée par la formule de HOOKE :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où ν est la fréquence en cm^{-1}

μ est la masse réduite des 2 atomes considérés $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)$

k est la force de rappel de l'oscillateur harmonique, c'est-à-dire la constante de force mesurée en dynes/cm $\times 10^{-5}$, constante de force qui peut être calculée grâce à la relation de GORDY :

$$k = 1,67 \text{ N} \left(\frac{\chi_A \chi_B}{d^2} \right)^{3/4} + 0,30$$

où N est l'ordre de la liaison

χ_A, χ_B l'électronégativité des deux atomes

et d la distance interatomique en Å.

Mais des perturbations profondes peuvent se produire sur la position et l'intensité des bandes d'absorption, c'est le cas lorsqu'il y a couplage : c'est-à-dire interaction entre deux ou plusieurs vibrations (3).

La règle essentielle pour qu'un couplage se produise entre deux ou plusieurs vibrations d'une même molécule est qu'elles correspondent à des fréquences relativement proches et qu'elles appartiennent à la même classe de symétrie. Il se produit une égale répartition de l'énergie entre les deux oscillateurs identiques.

Un cas particulier du couplage des vibrations se présente à propos de la résonance de FERMI : lorsque la fréquence du premier harmonique d'une vibration, par exemple, possède une fréquence voisine de celle d'une autre vibration fondamentale. Si ces deux vibrations répondent au même type de symétrie on observe :

1°) un écartement entre les positions de l'harmonique et de la vibration fondamentale.

2°) un renforcement considérable de l'intensité de l'harmonique, qui atteint celle d'une fondamentale.

Les différentes notions exposées ci-dessus sont entièrement confirmées par l'examen empirique des spectres.

On a aussi très vite constaté que la position exacte de la fréquence est étroitement liée à l'environnement immédiat. Les variations peuvent provenir de facteurs internes tels que changement dans la géométrie de la molécule ou dans les masses des groupements substituants, effet de force stérique et électronique des groupements substituants, opérant soit le long des liaisons, soit quelquefois à travers l'espace intramoléculaire. De façon générale, il est maintenant bien démontré que le remplacement d'un seul atome par un autre entraîne dans une molécule la modification de nombreux paramètres

mécaniques et cinématiques : masses, distances interatomiques, angles, constantes de force etc.

C'est dans un cadre général d'étude concernant la signification des petites variations de fréquence de groupe qu'ont été entreprises des recherches en vue de déterminer l'influence de l'environnement sur la vibration de valence P(O) (1ère partie, chapitre I) et P(S) (chapitre II).

Lors de cette étude, dans la recherche des formes tautomères, dans les problèmes d'isomérisation et dans les problèmes de transposition, nous nous sommes heurtés à des identifications de bandes spectrales en particulier dans les composés peu étudiés tels que les amides et les dérivés dissymétriques, d'où une étude de vibrations propres aux substituants. La plupart de ces attributions sont fondées sur des méthodes empiriques. Un calcul de fréquence approximatif de quelques vibrations permettra une comparaison avec les valeurs observées (partie II).

Ceci nous a entraîné à considérer un grand nombre de composés qui ont été étudiés entre 400 et 4 000 cm^{-1} en solution dans CCl_4 ou CS_2 .

PARTIE I

CHAPITRE I

ABSORPTION DU GROUPE PHOSPHORYLE

INTRODUCTION -

Un intérêt considérable a été porté à l'étude des propriétés optiques du groupement P(O). Les premières études qui permirent de situer l'absorption du groupement phosphoryle sont dues à MEYRICK et THOMPSON (4). La comparaison des spectres infrarouges et Raman de phosphites $(\text{RO})_3\text{P}$ et de cinq phosphonates $\text{RP(O)}(\text{OR}')_2$ les a conduits à attribuer la bande de forte intensité observée dans la région $1250\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ à la vibration de valence P(O).

Par les spectres Raman, ARBUZOV, BATUEV et VINOGRADOVA (5) avaient déjà trouvé une raie intense due à la vibration de valence phosphoryle à 1250 cm^{-1} .

Il en est de même pour GORE (6) qui, grâce à la relation de GORDY, situe l'absorption due à P(O) dans la région de 1250 cm^{-1} . En effet, la relation de GORDY appliquée au calcul de la vibration de valence P(O) indique, en accord avec les publications précédentes, une fréquence de $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, dépendant de la longueur de la liaison adoptée.

Durant les dix dernières années, les spectres de plus de 500 composés ont été enregistrés et, parmi les différentes communications, de nombreuses publications (7) se rapportent à la liaison P(O) et d'une façon générale situent sa vibration vers 1250 cm^{-1} .

La première étude importante fut entreprise par DAASCH et SMITH (8) qui publièrent les spectres de 60 dérivés organophosphorés et proposèrent des corrélations spectre-structure pour 10 groupes différents de composés contenant du phosphore. Ils constatent une évolution de la fréquence de valence P(O) avec l'environnement électronique du phosphore, en particulier avec l'électronégativité des substituants du phosphore. Cette observation a été confirmée par KETELAAR et GERSMANN (9).

Deux autres remarques essentielles ont été faites sur cette vibration :

Pour GILLIS, HORWOOD et WHITE (10), la conjugaison ne semble pas faire varier la fréquence phosphoryle.

Enfin, il résulte des travaux de MAYANTZ, POPOV et KABACHNIK (11), que l'absorption dite P(O), située dans la région de fréquence $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, correspond effectivement à la vibration de la liaison P(O). L'intervention des autres angles et des constantes de force de la molécule est faible et négligeable.

Il ressort des publications précédentes que la fréquence phosphoryle peut être considérée comme une fréquence de groupe affectée par les groupements substituants.

En effet, l'expérience a montré que la fréquence $\nu_{P(O)}$ reste relativement constante lorsqu'on passe d'un composé à un autre. Ceci n'exclut pas l'existence de petites variations observées lorsqu'on passe d'un groupe de composés à un autre ou d'une molécule de série homologue à une autre.

Il est très difficile d'expliquer avec précision les raisons des déplacements de fréquence caractéristique si l'on s'en tient exclusivement aux données spectroscopiques expérimentales obtenues à partir d'un petit nombre de composés. Toutefois, une masse de données expérimentales nous permet de faire des observations qui nous engagent assez loin dans l'analyse des vibrations de groupe grâce à un processus d'étude par comparaison.

Au préalable, nous devons faire remarquer que les résultats enregistrés dans divers laboratoires et publiés à ce jour présentent des différences considérables : par exemple la fréquence $\nu_{P(O)}$ du phosphate de triméthyle varie de 1263 à 1290 cm^{-1} , du phosphate de triéthyle de 1247 à 1280 cm^{-1} etc. . Ces écarts nous ont obligé à vérifier la fréquence P(O) de composés déjà examinés. Cette vérification nous a permis des comparaisons plus précises.

ETUDE QUALITATIVE INFRAROUGE DES COMPOSES PHOSPHORES -

Nous avons voulu examiner un grand nombre de dérivés organophosphorés allant des molécules simples symétriques à des molécules plus complexes totalement dissymétriques.

Les composés étudiés sont du type :

$$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \end{array} \text{P(O)}$$

X, Y, Z pouvant être : Cl, OR, R, NR_2 et SR.

L'examen des composés symétriques ZP(O)Cl_2 a été effectué par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12). Ils constatent une évolution de la bande infrarouge (ou de la raie Raman) $\nu_{P(O)}$ avec les effets inducteurs des groupes Z.

Cet effet est-il additif ? Il convient de le vérifier par l'étude des spectres des composés obtenus par substitutions successives des atomes de chlore dans les composés Z P(O)Cl_2 .

Composés contenant un chlore.

Dans le domaine des composés monochlorés il est à noter que le nombre de spectres tirés en laboratoire et publiés à ce jour est en nombre particulièrement limité. En outre, l'étude récente de THOMAS et CHITTENDEN (13), utilisant des données antérieures, présente des résultats discutables, nous le verrons plus loin. Il reste donc à reprendre la question des composés monochlorés en spectrographie infrarouge et celle-ci offre un champ très vaste.

Chlorophosphates.

Nous avons étudié les diesters $(RO)_2 P(O) Cl$ [1 à 13] et les amidochlorophosphates $RO P(O) Cl NR'_2$ [40 à 48] (*).

Les diesters.

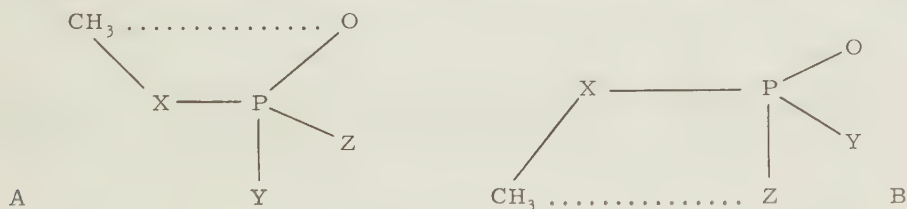
Les spectres infrarouges de tous les composés étudiés sont très semblables dans la région d'absorption du phosphoryle. On y observe en particulier un dédoublement de la fréquence $\nu_{P(O)}$, comme dans les composés dichlorés. Ce dédoublement bien qu'ignoré par POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ (14) dans $(CH_3O)_2 P(O) Cl$ et $(C_3H_7O)_2 P(O) Cl$ [2], puis par THOMAS et CHITTENDEN (13), existe dans tous les dérivés de cette série.

La présence des deux bandes dans la région d'absorption du phosphoryle est souvent observée dans l'ensemble des composés phosphorylés.

Quatre hypothèses sont retenues pour expliquer ce dédoublement (15) : il peut provenir d'une absorption propre à la molécule, ou d'une association moléculaire, mais on envisage souvent la possibilité d'une résonance de FERMI ou bien encore l'existence de plusieurs conformations privilégiées dans la molécule.

Pour obtenir la valeur de la fréquence $\nu_{P(O)}$ d'une série de composés, il est nécessaire de déterminer à quel cas correspond le dédoublement. En effet, s'il provient d'une absorption propre à la molécule, une seule bande représente l'absorption due à $P(O)$. Au contraire, s'il s'agit d'une résonance de FERMI, il est nécessaire de prendre la moyenne exacte des fréquences des deux bandes d'absorption.

L'existence de plusieurs conformations peut être envisagée si la molécule contient des substituants suffisamment électronégatifs. D'une manière générale, dans une molécule du type $CH_3 X P(O) Y Z$, l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle et un groupe Z électronégatif pourront fixer le grou-



pement CH_3 dans 2 conformations possibles détruisant ainsi la libre rotation autour de l'axe $X-P$. On observe 2 fréquences dues à $P(O)$, une provenant de la conformation A, l'autre de la conformation B. Ces deux bandes phosphoryles ne sont pas également sensibles à l'influence des substituants. Cependant, la moyenne des fréquences permet de se rapprocher bien souvent de la valeur représentant la vibration de valence $P(O)$ de la forme non figée.

Quelquefois l'incertitude sur l'origine du dédoublement est telle qu'il devient très difficile de tirer des conclusions sur les fréquences phosphoryles moyennes à partir des fréquences connues.

(*) Le spectre des composés dont le numéro figure entre crochets est donné dans la partie expérimentale.

Dans les chlorophosphates la présence du dédoublement peut être expliquée par l'existence de deux conformations dans la molécule. Le chlore peut en effet, intervenir pour fixer une de ces conformations.

Plusieurs cas analogues sont trouvés dans la littérature. La présence de 2 conformations privilégiées est signalée par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) pour les dichlorophosphates. De même, le dédoublement de la fréquence phosphoryle des triphosphates (17) et des phosphites secondaires $(RO)_2 P(O) H$ (16) a été attribué à la présence d'isomères de rotation.

Les fréquences pour les deux bandes phosphoryles sont en moyenne de 1282 cm^{-1} et 1295 cm^{-1} . L'absorption à 1282 cm^{-1} est en général beaucoup plus intense.

Si l'on compare les diesters $(RO)_2 P(O) Cl$ aux monoesters $RO P(O) Cl_2$, composés qui possèdent également 2 bandes $P(O)$, nous trouvons une évolution des 2 fréquences phosphoryles dans le même sens d'environ 16 cm^{-1} .

$RO P(O) Cl_2$	$1295, 1315\text{ cm}^{-1}$
$(RO)_2 P(O) Cl$	$1282, 1295\text{ cm}^{-1}$

La substitution d'un atome de chlore par un groupement alcoyle introduit donc un déplacement de 16 cm^{-1} vers les faibles fréquences.

Les amidochlorophosphates $RO P(O) Cl NR'_2$ [40 à 48].

La fréquence $\nu_{P(O)}$ s'abaisse quand on passe des diesters aux amidochlorophosphates. Les composés étudiés présentent, en effet, une bande d'absorption vers 1270 cm^{-1} attribuable à la vibration de valence $P(O)$.

Contrairement aux monoesters dichlorés ou aux diesters chlorés, l'absorption correspondant à la vibration de valence $P(O)$ n'est pas dédoublée.

Parmi les dérivés de cette série, les composés possédant un groupement N-diméthylamide [40 à 44] lié au phosphore montrent un léger décalage de la bande d'absorption $P(O)$ vers les fréquences croissantes. Malgré cela, il est possible d'établir la moyenne de cette vibration à 1272 cm^{-1} .

La comparaison avec les dérivés dichlorés correspondants, fait apparaître un déplacement de fréquence provoqué par l'introduction d'un groupe OR de même ordre de grandeur que celui qui a déjà été mentionné pour les diesters.



La comparaison avec $RO P(O) Cl_2$ est difficile par suite du dédoublement de la fréquence $P(O)$. On aura, pour incrément caractéristique du groupement NR_2 un effet de 23 cm^{-1} ou 43 cm^{-1} si l'on ne considère qu'une raie ou 33 cm^{-1} si l'on prend la moyenne des 2 raies considérées comme provenant d'un dédoublement :

$RO P(O) Cl_2$	$: 1295, 1305\text{ cm}^{-1}$
$RO P(O) Cl NR_2$	$: 1272\text{ cm}^{-1}$

Chlorophosphonates : $R P(O) Cl Z$.

Nous avons analysé les spectres de 20 composés de formule $R P(O) Cl OR'$ [48 à 68]. Ils présentent tous une forte absorption à 1261 cm^{-1} , attribuée au

groupement phosphoryle. La variation de la fréquence P(O) dans ces chlorophosphonates est très faible, la moyenne de 1261 cm^{-1} pourra donc être considérée comme représentative de la fréquence P(O) des composés $\text{R P(O)ClOR}'$

$$\text{R P(O) Cl OR}' : 1261\text{ cm}^{-1}$$

La fréquence phosphoryle caractéristique des 6 amidochlorophosphonates [99 à 105] étudiés se situe à 1243 cm^{-1} , comme l'observent THOMAS et CHITTENDEN (14).

$$\text{R P(O) Cl NR}'_2 : 1243\text{ cm}^{-1}$$

Quant aux deux composés thiolo-phosphorés étudiés, ils présentent une absorption $\nu_{\text{P(O)}}$, fortement décalée vers les faibles fréquences

$$\text{R P(O) Cl SR} : 1238\text{ cm}^{-1}$$

Dans les spectres des dérivés comportant un groupement $\text{R} =$ éthyle, isopropyle, cyclopentyle et cyclohexyle, 2 bandes d'absorption apparaissent dans la région des fréquences phosphoryles. L'existence des 2 bandes a déjà été signalée dans les dichlorophosphonates par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) par GERDING et MAARSEN (18). Ils attribuent ce dédoublement de la fréquence phosphoryle à la présence d'isomères de rotation.

Comparons l'évolution des fréquences P(O) :

- Entre les composés monochlorés et les dichlorophosphonates nous constatons le phénomène déjà signalé, à savoir un faible abaissement de fréquence amené par le remplacement d'un chlore par $-\text{OR}$, que nous pouvons évaluer. Cette variation est de l'ordre de 13 cm^{-1} .

$$\text{R P(O) Cl}_2\ 1274\text{ cm}^{-1} \quad \text{R P(O) Cl OR}'\ 1261\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{OR}} = 13\text{ cm}^{-1}$$

- Dans les amides, nous retrouvons tout d'abord un décalage de la fréquence $\nu_{\text{P(O)}}$ par rapport aux monoesters précédents, de même sens et de même ordre de grandeur que pour les amidochlorophosphonates. Cet effet est semblable à celui observé par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12).

Nous constatons ensuite une diminution de fréquence dans le remplacement du chlore par $-\text{NR}_2$ de l'ordre de 31 cm^{-1} .

$$\text{R P(O) Cl}_2\ 1274\text{ cm}^{-1} \quad \text{R P(O) Cl NR}_2\ 1243\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{NR}_2} = 31\text{ cm}^{-1}$$

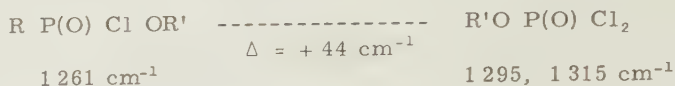
- Dans les dérivés comportant le groupement SR le déplacement de fréquence observé correspond à un effet bathochrome très important de l'ordre de 36 cm^{-1} .

$$\text{R P(O) Cl}_2\ 1274\text{ cm}^{-1} \quad \text{R P(O) Cl SR}\ 1238\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{SR}} = 36\text{ cm}^{-1}$$

- Si l'on examine l'évolution de la fréquence de la vibration de valence P(O) entre les composés $\text{NR}_2\text{ P(O) Cl}_2$ (moyenne 1287 cm^{-1}) et $\text{R P(O) Cl NR}'_2$ (moyenne 1243 cm^{-1}) on note un écart de 44 cm^{-1} . Ce déplacement correspond au remplacement de l'atome de chlore par un groupement alkyle

$$\text{NR}_2\text{ P(O) Cl}_2\ 1287\text{ cm}^{-1} \quad \text{R P(O) Cl NR}_2\ 1243\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{R}} = 44\text{ cm}^{-1}$$

Si nous ajoutons cette valeur à la fréquence P(O) de R P(O) Cl OR' [48 à 68] nous nous retrouvons dans le domaine des dichlorophosphates soit 1305 cm⁻¹



On voit donc que la substitution d'un groupement alkyle à un chlore conduit à une diminution de fréquence beaucoup plus forte que la substitution d'un radical alcoxy. Nous avons là un moyen de vérifier que le déplacement de fréquence est lié aux effets électroniques des groupes liés au phosphore.

Chlorophosphinates R₂ P(O) Cl [110 à 119].

THOMAS et CHITTENDEN (14) proposent dans cette série de composés la fréquence de 1215 cm⁻¹ pour la vibration phosphoryle. Ce résultat n'est établi qu'à partir d'un seul composé. Nous ne pensons pas qu'il soit possible d'énoncer qu'une telle fréquence soit valable dans un intervalle inférieur à 10 cm⁻¹ car contrairement aux autres séries de composés, la fréquence P(O) varie dans un domaine assez large de 1215 à 1245 cm⁻¹, dépendant des radicaux fixés sur le phosphore.

La vibration phosphoryle apparaît sensible aux effets stériques introduits par les deux substituants : butyle et cyclohexyle [114, 112].

Pour les dérivés possédant un groupement éthyle [115, 116, 118] ou cyclohexyle [112], nous observons ici encore deux bandes d'absorption dans la région de 1200-1250 cm⁻¹.

Les variations de fréquence observées lorsque l'on substitue au chlore un groupement alkyle peuvent être calculées pour certains radicaux tels que méthyle [110] et éthyle [118] qui ne jouent que par leurs effets inducteurs. La variation $\Delta \nu$ est de l'ordre de 45 cm⁻¹



L'étude spectrographique des dérivés monochlorés montre qu'il est possible de mettre en évidence une fréquence caractéristique pour chaque famille de composés, à l'exception des chlorures de phosphinyle R₂ P(O) Cl, pour lesquels on doit tenir compte de la possibilité d'un effet stérique sur la vibration de valence P(O).

Les influences des groupements sur la fréquence P(O) : OR = 15 cm⁻¹, NR₂ = 33 cm⁻¹, SR = 36 cm⁻¹, R = 44 cm⁻¹ que nous retrouvons dans chaque série de composés confirment l'existence d'une forte sensibilité de la liaison P(O) aux effets inducteurs des groupes liés au phosphore. La fréquence $\nu_{\text{P(O)}}$ est d'autant plus élevée que les atomes X, Y ou Z ont un fort effet négatif. Toutefois, l'important déplacement du groupement SR est surprenant. Il montre que l'effet inducteur négatif du groupe SR n'est certainement pas très important.

Composés ne contenant pas de chlore.

Phosphates.

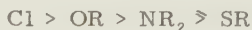
Nous avons successivement examiné des trialkylphosphates (RO)₃ P(O) [21 à 27], des amidophosphates (RO)₂ P(O) NR'₂ [27 à 33] et des thiolophosphates (RO)₂ P(O) SR'.

Comme l'a noté MORTIMER (17), l'absorption provenant de la vibration de valence P(O) des trialkylphosphates est dédoublée. Elle se situe vers 1279 et 1266 cm⁻¹.

Au contraire, dans les amidophosphates, nous observons une seule bande d'absorption à 1252-1263 cm⁻¹ suivant le radical NR₂ (moyenne à 1257 cm⁻¹). On remarquera que les groupements N(C₂H₅)₂ et pyrrolidinique introduisent une légère augmentation de fréquence par rapport au groupe N(CH₃)₂ sans vouloir dire pour cela que le groupe N(CH₃)₂ soit à une fréquence anormalement basse.

Pour les thiolo phosphates la fréquence phosphoryle se trouve à 1255 cm⁻¹ (14, 20).

Nous retrouvons l'évolution déjà mise en évidence dans les composés monochlorés : c'est-à-dire une diminution de $\nu_{P(O)}$ dans l'ordre



Il est possible de calculer l'écart introduit par le groupement OR à partir des composés monochlorés ou dichlorés :

Le dédoublement de la fréquence phosphoryle semble de même nature dans les trialkylphosphates et dans les esters chlorés correspondants, il est possible de considérer l'écart introduit sur chaque bande par le radical OR

$$(RO)_2 P(O) Cl \begin{cases} 1282 \text{ cm}^{-1} \\ 1295 \end{cases} \quad (RO)_3 P(O) \begin{cases} 1266 \text{ cm}^{-1} \\ 1279 \end{cases} \quad \Delta_{OR} = 16 \text{ cm}^{-1}$$

Nous trouvons une valeur semblable avec les amides

$$NR_2 P(O) Cl \quad OR' \quad 1272 \text{ cm}^{-1} \quad NR_2 P(O) (OR')_2 \quad 1257 \text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{OR} = 15 \text{ cm}^{-1}$$

Le dédoublement de la fréquence P(O) du composé (RO)₂ P(O) Cl ne permet pas de calculer les valeurs des déplacements de fréquences des radicaux NR₂ et SR. Toutefois, si nous ajoutons aux valeurs des fréquences des amides (RO)₂ P(O) NR₂ et des thiols esters (RO)₂ P(O) SR les valeurs trouvées précédemment pour les dérivés chlorés, nous nous retrouvons à la moyenne des fréquences du composé chloré correspondant (RO)₂ P(O) Cl

$$\begin{array}{ccc} (RO)_2 P(O) NR_2 & \text{-----} & (RO)_2 P(O) Cl & \text{-----} & (RO)_2 P(O) SR \\ 1257 \text{ cm}^{-1} & & 1295 & & 1255 \text{ cm}^{-1} \\ & & 1282 \text{ cm}^{-1} & & \\ \Delta_{NR_2} \# 33 \text{ cm}^{-1} & & & & \Delta_{SR} \# 36 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Dans les composés triamidés [38, 39] la fréquence de la vibration de valence P(O) est située au voisinage de 1220 cm⁻¹, bien inférieure à la fréquence des triesters (RO)₃ P(O) [21 à 27], elle justifie le déplacement de 33 cm⁻¹ par substitution amide.

Nous voyons déjà que le remplacement successif des deux atomes de chlore dans les molécules du type Z P(O) Cl₂ provoque des déplacements semblables, si ce n'est identiques, lors des deux substitutions.

Phosphonates.

Nous avons analysé les spectres de 22 phosphonates symétriques $R-P(O)(OR')(OR')$ [68 à 74, 78 à 87, 89] ou asymétriques $R-P(O)(OR')(OR'')$ [74 à 78, 88]. Comme l'ont observé de nombreux auteurs (14, 19, 10, 20, 21, 22), nous trouvons la fréquence moyenne $P(O)$ de ces phosphonates à 1245 cm^{-1} .

Après GRIFFIN (19) nous observons la fréquence P(O) des amidophosphonates [90, 91] à 1231 cm^{-1} .

Les 8 thioesters étudiés absorbent à 1226 cm^{-1} . Nous avons également situé la fréquence phosphoryle de diamidophosphonate [105] et de dithiolo-phosphonates [106 à 110].

R P(O) (OR') ₂	P(O) = 1 245 cm ⁻¹	22 composés	[68 à 90]
R P(O) (OR') (NR' ₂)	1 231	5 "	[90, 91]
R P(O) (OR') (SR'')	1 226	8 "	[92 à 99]
R P(O) (NR' ₂) ₂	1 210	1 "	[105]
R P(O) (SR') ₂	1 200	4 "	[106 à 110]

Signalons dans tous ces composés un dédoublement de la bande d'absorption $\nu_{p(0)}$ pour $R = C_2H_5$.

La position de la vibration de valence P(O) dans les composés R P(O) (OR')_2 , par rapport aux dérivés monochlorés, indique un abaissement de fréquence de 16 cm^{-1} provoqué par le radical alcoyle. Celui du radical alkyle est de l'ordre de 45 cm^{-1} .

R P(O) Cl OR'	R P(O) (OR') ₂	(RO) ₂ P(O) Cl
1 261 cm ⁻¹	1 245 cm ⁻¹	1 282, 1 295 cm ⁻¹
Δ _{op} = 16 cm ⁻¹	Δ _p # 45 cm ⁻¹	

Les composés $R-P(O)(OR)(NR_2)$ permettent de vérifier les valeurs des déplacements de fréquence des radicaux NR_2 , R , OR .

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{R P(O) Cl (OR)} & \text{-----} & \text{R P(O) (OR) NR}_2 & \text{-----} & \text{R P(O) Cl NR}_2 \\
 1261 \text{ cm}^{-1} & & 1231 \text{ cm}^{-1} & & 1243 \text{ cm}^{-1} \\
 & \Delta_{\text{NR}_2} = 30 & & \Delta_{\text{OR}} = 12 & \\
 & & \Delta_{\text{R}} = 41 & & \\
 & & \text{RO P(O) Cl NR}_2 & & \\
 & & 1272 \text{ cm}^{-1} & &
 \end{array}$$

De même, nous pouvons vérifier les valeurs des constantes de déplacement des groupements SR et OR, à partir des thiolo-phosphonates.

$\text{R P(O) Cl OR} \text{ ----- } \text{R P(O) OR, SR} \text{ ----- } \text{R P(O) Cl SR}$ 1261 cm^{-1} $\Delta_{\text{SR}} = 35 \text{ cm}^{-1}$	1226 cm^{-1} $\Delta_{\text{OR}} = 12 \text{ cm}^{-1}$	1238 cm^{-1}
---	---	------------------------

La fréquence du dérivé diamidé [105] peut être considérée soit comme la fréquence du dérivé dichloré diminuée des effets des deux substituants NR_2 ($1274 \text{ cm}^{-1} - 2 \times 33 = 1208 \text{ cm}^{-1}$) soit comme la fréquence du dérivé monochloré [102] diminuée de l'effet d'une substitution.

De même la fréquence phosphoryle de R P(O) (SR)_2 est égale à la fréquence du dérivé dichloré, diminuée du double du déplacement dû à SR ($1274 \text{ cm}^{-1} - 2 \times 36 = 1202 \text{ cm}^{-1}$) ou du monochloré diminuée d'une constante SR ($1238 \text{ cm}^{-1} - 36 = 1202 \text{ cm}^{-1}$).

Phosphinates [119 à 142].

Comme dans les dérivés chlorés $\text{R}_2 \text{ P(O) Cl}$, les fréquences phosphoryles moyennes des différentes séries étudiées: $\text{R}_2 \text{ P(O) OR}$, $\text{R}_2 \text{ P(O) NR}_2$, $\text{R}_2 \text{ P(O) SR}$ n'ont pu être établies.

La fréquence de la vibration de valence P(O) dépend directement du radical R fixé sur le phosphore, le radical R semble intervenir par son effet stérique.

Comme pour tous les composés déjà étudiés possédant un groupement éthyle lié au phosphore, les phosphinates présentent une double absorption P(O) en présence de ce groupement.

Signalons que pour des radicaux R identiques, la comparaison avec le dérivé chloré initial permet de retrouver les valeurs des déplacements de OR, NR_2 et SR.

L'étude de ces composés phosphorylés nous permet donc de constater qu'il existe une variation de la bande d'absorption infrarouge $\nu_{\text{P(O)}}$ liée à la nature des différents substituants présents sur le phosphore, et plus précisément à leurs effets inducteurs.

On note en effet des fréquences croissantes pour des effets inducteurs de plus en plus négatifs.

L'influence des divers substituants peut être définie par un incrément caractéristique. Ainsi l'évolution de la fréquence peut être caractérisée de la façon suivante :

Cl	OR	R	NR_2	SR
0	-15 cm^{-1}	-44 cm^{-1}	-33 cm^{-1}	-36 cm^{-1}

La figure 1 rassemble tous nos résultats et met en évidence l'influence des divers substituants sur la fréquence de la vibration de valence P(O) , elle montre que cette influence est additive puisqu'on observe les mêmes incréments pour les deux substitutions successives. La fréquence de la vibration phosphoryle varie donc avec la somme des effets inducteurs.

Ces données permettent de penser que la fréquence de valence $\nu_{\text{P(O)}}$ est principalement sensible aux effets électroniques des groupements substituants. Il devrait être possible d'établir une relation entre la fréquence phosphoryle et une constante, mesure des effets inducteurs.

ROP(O)Cl_2	1295, 1315
$(\text{RO})_2\text{P(O)Cl}$	1282, 1295
$\text{R}_2\text{NP(O)Cl}_2$	1287
RP(O)Cl_2	1274
$(\text{RO})_3\text{P(O)}$	1266, 1279
$\text{RO R}_2\text{NP(O)Cl}$	1272
RP(O)Cl OR	1261
$(\text{RC})_2\text{P(O)NR}_2$	1257
$(\text{RO})_2\text{P(O)SR}$	1255
RP(O)(OR)_2	1245
RP(O)Cl NR_2	1243
RP(O)Cl SR	1238
RP(O) OR NR_2	1231
$\text{R}_2\text{P(O)Cl}$	1229
RP(O) OR SR	1226
$\text{RP(O)(NR}_2)_2$	1210
RP(O)(SR)_2	1200

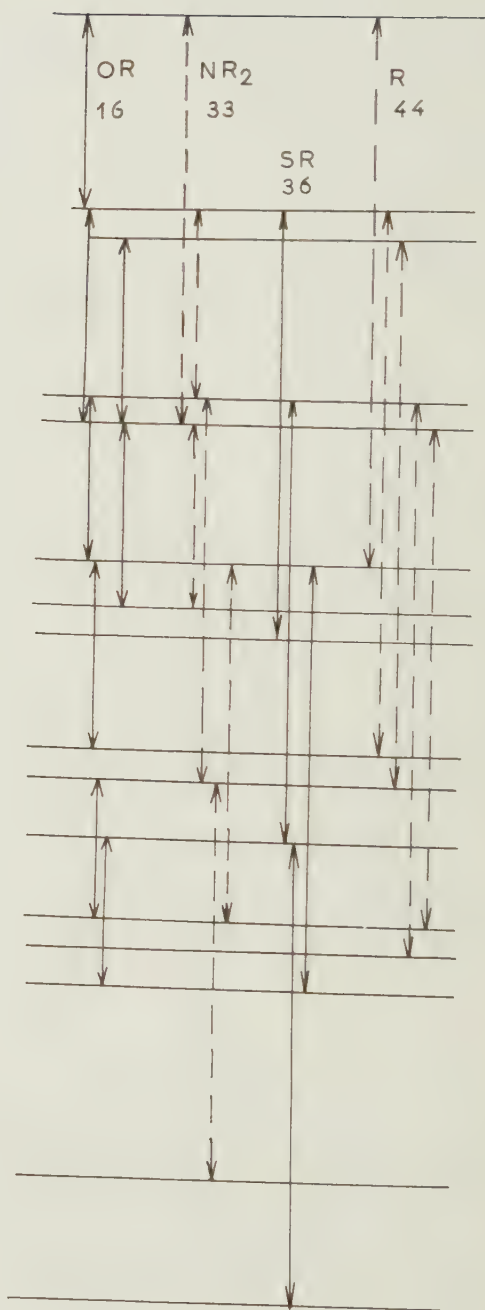


Fig. 1

RELATION ENTRE LA FREQUENCE D'ABSORPTION DU GROUPEMENT PHOSPHORYLE ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS DU PHOSPHORE -

L'étude des variations de fréquence de la liaison phosphoryle en fonction des substituants doit comporter des comparaisons entre différentes molécules soumises à des conditions semblables d'association, c'est pourquoi nous éliminerons de notre étude les composés susceptibles de présenter des associations intermoléculaires. C'est le cas des acides phosphoriques qui, comme les acides carboxyliques, sont souvent associés en dimères et présentent ainsi une fréquence $P(O)$ plus basse que celle des esters correspondants, les amides non substitués $\overset{X}{Y} > P(O)-NH_2$ où le déplacement de la fréquence peut être dû également à la présence d'une liaison hydrogène.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la vibration de valence $P(O)$.

Les variations peuvent provenir de facteurs internes tels que changements dans les masses des substituants ou dans la géométrie de la molécule, couplage mécanique ou effet de force stérique.

En premier examen des nombreuses données de la littérature il ressort que la masse des substituants ne semble pas provoquer des variations importantes sur la fréquence d'une vibration de valence.

Pour HOOGE et CHRISTEN (23) c'est la masse de l'atome X des molécules $X_3 P(S)$ qui fixe la position de la bande $P(S)$; mais, par contre, WILMHURST (24) examine les effets de masse pour un certain nombre de systèmes fréquemment employés, en particulier $X_3 P(O)$ et démontre par le calcul fréquence-effet de masse à partir des équations séculaires que la vibration $P(O)$ est pratiquement indépendante des effets de masse pour tout substituant de poids atomique plus grand que 10.

Ce résultat est en accord avec POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ (14) qui considèrent que la fréquence $P(O)$ est très peu sensible aux changements de masse de substituants.

Nous le confirmons dans notre travail : nous constatons, en effet, la stabilité de la fréquence $\nu_{P(O)}$ pour un même environnement du phosphore (tableau 1).

Tableau 1

Stabilité de la fréquence $\nu_{P(O)}$ pour un même environnement du phosphore.

$CH_3 P(O) (OCH_3)_2$	[68]	1 248
$CH_3 P(O) (OC_2H_5)_2$	[69]	1 243
$CH_3 P(O) (OC_4H_9)_2$	[70]	1 241
$C_3H_7 P(O) (OC_2H_5)_2$	(19)	1 241
$C_4H_9 P(O) (OCH_3)_2$		1 245
$Cyclo-C_5H_9 P(O) (OCH_3)_2$	[81]	1 240

Ainsi, dans une même série de composés, les dialkylphosphonates [68 à 90] par exemple, le changement des radicaux alkyles tels que méthyle et butyle entraîne une variation de fréquence inférieure aux erreurs expérimentales.

Il apparaît donc que malgré les données de HOOGE et CHRISTEN nous pouvons considérer la fréquence phosphoryle comme indépendante de la masse des groupements substituants.

Un autre facteur pouvait intervenir sur les variations de la fréquence $P(O)$, c'était la géométrie de la molécule et plus particulièrement les variations d'angles entre atomes liés. Mais les calculs, entrepris par MAYANTZ, POPOV et KABACHNIK (11) sur les fréquences et les formes de vibrations caractéristiques d'une série de molécules du type POX_3 : $POCl_3$, $POBr_3$, $PO(OCH_3)_3$, ont montré que dans la vibration correspondant à la fréquence $P(O)$ il y a participation prédominante de la liaison $P(O)$. D'autres liaisons et d'autres angles participent à cette vibration, en particulier pour la molécule $P(O)(OCH_3)_3$, il y a une faible influence des liaisons PO et des angles

$O-P-O$, $O-P-O$ et $P-O-C$. Toutefois la relation de la fréquence de cette vibration avec les divers paramètres montre que la modification de toutes les constantes de force, à l'exception de celle de la liaison $P(O)$, ne peut apporter de variation sensible de la fréquence $P(O)$.

Nous concluons donc que l'influence des variations d'angles dans la molécule est faible et négligeable.

Nous nous devons de considérer l'influence de l'effet stérique sur la vibration de valence $P(O)$ donc la disposition géométrique des substituants autour du phosphore qui est déterminée par son état d'hybridation. Pour un phosphore tétralié sp^3 l'arrangement est tétraédrique, aussi l'influence stérique des groupements sur la fréquence $P(O)$ est sans aucun doute négligeable, en particulier pour les substituants relativement petits que nous avons étudiés. Parmi les composés analysés seuls les dérivés présentant deux radicaux alkyles directement fixés au phosphore sont sensibles aux effets stériques introduits par les groupements butyle et cyclohexyle.

La tension qui existe dans les composés cycliques provoque des changements observés dans la largeur des bandes, la largeur de la bande augmentant avec le degré de tension du cycle. Avec les radicaux cyclopentyle et pyrrolidinique on observe parfois des anomalies difficiles à expliquer.

Effets électroniques.

La vibration de valence $P(O)$ étant pratiquement insensible aux effets de masse, on pourra étudier par conséquent, les divers effets électroniques, c'est-à-dire les divers effets inducteurs, mésomères et de champ qui s'exercent dans l'environnement du groupement vibrant, altérant à la base l'état d'hybridation des atomes sur lesquels ils opèrent.

Comme pour les composés carbonylés, l'effet de champ est sans aucun doute important pour les seuls dérivés comportant un halogène sur un carbone en α du $P(O)$ (7).

Quant à l'effet mésomère, il est important sur la vibration $C=O$. Cependant les deux liaisons CO et PO sont essentiellement différentes. La double liaison carbonylée formée par le recouvrement des orbitales p du carbone et p de l'oxygène possède une énergie de liaison élevée. Pour les éléments de

la deuxième colonne tels que le phosphore, la formation de la liaison π met en jeu le recouvrement de l'orbitale d disponible du phosphore avec l'orbitale p de l'oxygène. Il s'ensuit une diminution considérable de l'énergie de la liaison π et de la conjugaison pratiquement non décelable dans les spectres ultraviolets des composés organophosphorés aromatiques (25). De même GILLIS, HORWOOD et WHITE (10) en I. R. observent que la conjugaison ne semble pas faire varier la fréquence phosphoryle.

C'est donc l'effet inducteur qui semble jouer un rôle prépondérant sur la fréquence P(O).

Il est maintenant généralement reconnu que presque toutes les liaisons covalentes ont quelque degré de caractère polaire, en particulier la liaison P(O). S'il y a changement dans l'électronégativité d'un substituant lié au phosphore, la polarité et par conséquent la fréquence de la liaison seront altérées par effet inducteur. Cet effet opère seulement le long des liaisons, est indépendant de la géométrie moléculaire et dépend d'abord de l'électronégativité des atomes substituants ou de l'effet électronégatif des groupements substituants. Ainsi, dans le cas de $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{O})$, la liaison phosphoryle a un certain caractère polaire, l'atome d'oxygène porte une charge négative, impliquant le déplacement du centre de gravité de la charge des deux électrons de liaison vers l'atome d'oxygène. Si un des groupements méthyles est remplacé par un substituant beaucoup plus électronégatif tel qu'un chlore, l'augmentation de l'attraction électronique déplacera le centre de gravité en l'amenant vers le centre géométrique. Le caractère polaire de la liaison phosphoryle est diminué. On a une fréquence vibrationnelle qui augmente. On doit donc attendre que les déplacements de fréquence dus aux effets inducteurs soient contrôlés par les électronégativités des substituants.

L'influence de l'électronégativité des substituants a été souvent remarquée (26, 27, 28).

Dans le cadre des composés phosphorés, DAASCH et SMITH (8), puis KETELAAR et GERSMAN (9) ont noté la correspondance entre la vibration de valence et l'électronégativité. On a tenté à plusieurs reprises d'établir une relation quantitative entre la position de la fréquence caractéristique d'une liaison et la nature des substituants. BELL, HEISLER, TANNENBAUM et GOLDENSON (20) ont établi une relation linéaire entre la longueur d'onde (exprimée en microns) de la vibration de valence P(O) des oxyhalogénures de phosphore et l'échelle d'électronégativité de PAULING. En effet les absorptions phosphoryles de POF_3 (7,07 μ), POCl_3 (7,75 μ) et POBr_3 (7,90 μ) comparés à la somme des électronégativités $\sum \chi$ (pour POF_3 $4 \times 3 = 12$, POCl_3 $3 \times 3 = 9$ et POBr_3 $2,8 \times 3 = 8,4$) conduisent à une fonction linéaire dont l'équation peut être mise sous la forme :

$$\lambda_{(\mu)} = \frac{39,96 - \sum \chi}{3,995} \quad (I)$$

En portant dans un graphique la valeur de la longueur d'onde λ en fonction de $\sum \chi$, on obtient une droite (cf. fig. 2). De plus, en se servant des valeurs connues des fréquences de valence P(O) pour divers composés, cette relation linéaire simple conduit à une valeur numérique $\sum \chi$ qui représente la somme des constantes de déplacement d'absorption des divers substituants. Les principales valeurs des constantes de déplacement des absorptions phosphoryles sont résumées dans le tableau 2. En introduisant la notion de "constante de déplacement", les auteurs ont montré que les effets des divers subs-

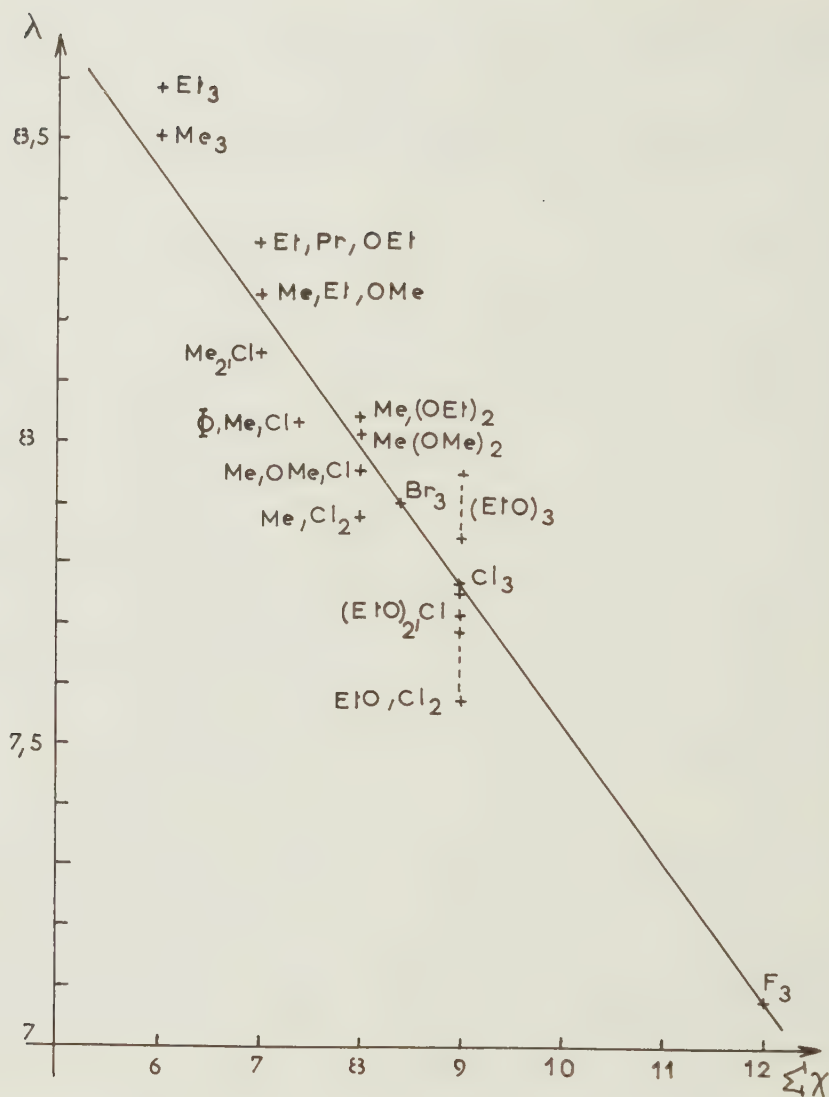


Fig. 2

tituants sur la longueur d'onde infrarouge de la vibration de valence P(O) sont constants et additifs. Les valeurs numériques des constantes de déplacement ainsi calculées sont comparables en grandeur aux constantes d'électronégativité de PAULING (Tableau 3).

Cependant POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ (14) notent que la connaissance d'un grand nombre de facteurs dont dépend la valeur des fréquences de vibration d'une molécule, ne peut être ramené à un seul, ici au facteur de l'influence de la polarisation. On ne peut expliquer le déplacement de fréquence par passage d'un composé d'un type à un composé d'un autre type

simplement par le calcul d'un effet de polarisation ne reposant pas sur le calcul de vibrations des molécules.

Tableau 2

Constante de déplacement de BELL, HEISLER,
TANNEMBAUM et GOLDENSON

	Constante de déplacement
OR	3,0
R	2,6
C ₆ H ₅	2,4
OC ₆ H ₅	3,2
OCH ₂ C ₆ H ₅	3,0
OC ₆ H ₄ R	3,0
C ₆ H ₄ Cl	2,2
OH	2,3
O P(O) (OR) ₂	3,0
SR	2,6
SC ₆ H ₅	2,4
NH ₂	1,7
NHC ₆ H ₅	2,9
NR C ₆ H ₅	3,0
CN	3,3

Tableau 3

Electronégativité de PAULING

F	4,0
Cl	3,0
Br	2,8
O	3,5
P	2,1
H	2,1

Mais puisqu'il y a participation prédominante de la liaison P(O) et qu'un calcul des vibrations phosphoryles pour toutes les molécules, en particulier les molécules dissymétriques, serait non seulement fastidieux mais pratiquement impossible, il paraissait intéressant d'abord de contrôler la précision des valeurs des constantes d'électronégativité de BELL, HEISLER, TANNEMBAUM et GOLDENSON.

De nombreuses données expérimentales, rapportées par ces auteurs confirment une dépendance très étroite entre la fréquence $\nu(\text{P}=\text{O})$ et la nature des groupes fixés sur le phosphore : sur la figure 2, nous avons reporté les différentes valeurs $\lambda_{\nu(\text{P}=\text{O})}$ données dans leur publication et les constantes de déplacement. Les points se groupent autour de la droite représentée par l'équation (1).

Nous avons tenté sur une trentaine de dérivés organophosphorés de retrouver leur relation linéaire en utilisant leur constante de déplacement. Nos propres résultats confirment que la comparaison des longueurs d'onde permet de dégager une direction de variation, la vibration phosphoryle apparaissant en particulier comme une fonction décroissante de l'électronégativité (fig. 2).

L'importance de la relation de BELL est indiscutable puisqu'elle permet de prévoir la fréquence de la vibration de valence phosphoryle dans un grand nombre de dérivés en particulier pour : $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$; $\text{RO P}(\text{O})\text{Cl}_2$; $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{OCH}_3$, SCH_3 , etc. où les erreurs sur les fréquences observées sont inférieures à 10 cm^{-1} .

Cependant certains points représentatifs sont dispersés montrant que les valeurs données par BELL, HEISLER, TANNEMBAUM et GOLDENSON, ne sont pas toujours exactes. Dans ce cas il paraît utile d'établir de nouvelles constantes de déplacement ou de les corriger.

Ainsi la valeur attribuée à la constante de déplacement du radical NR_2 , établie à partir de 3 composés seulement comportant le radical $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ($\chi_{\text{N}(\text{CH}_3)_2} = 3,0$) conduit à des erreurs importantes sur la fréquence $\nu(\text{P}=\text{O})$.

Un calcul plus précis sur un plus grand nombre de composés contenant le groupement $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nous a conduit à une constante de déplacement de 2,53.

Nous avons déjà observé (chapitre I, p. 16) que la fréquence $\nu(\text{P}=\text{O})$ des composés N-diméthylés est légèrement inférieure à la fréquence des composés N-diéthylés. Nous pouvons donc admettre que leurs constantes sont presque identiques et conclure que $\chi_{\text{N}(\text{CH}_3)_2} = 2,5$ comme nous l'avons vérifié par le calcul.

Une valeur très voisine est calculée pour le radical pyrrolidinique. Nous sommes alors conduits à donner comme valeur :

$$\chi_{\text{NR}_2} = 2,5$$

De même l'erreur sur la constante de déplacement du groupement alcoyle se traduit dans le cas de $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ par une erreur sur la fréquence $\nu(\text{P}=\text{O})$ de 33 cm^{-1} .

Enfin certaines données ne sont pas conciliables avec les constantes de déplacement : en particulier les valeurs identiques des constantes de BELL et coll. de l'atome de chlore et des groupements OR et NR_2 ne tiennent pas compte de l'abaissement de fréquence observé dans la substitution d'un chlore par le groupement OR ou NR_2 .

Les écarts observés à partir de la relation de BELL et coll. ont incité plusieurs auteurs à revenir sur cette relation. Ainsi THOMAS et CHITTENDEN (14) ont donné des valeurs empiriques qu'ils préfèrent appeler constantes π pour éviter des confusions avec le terme constantes de déplacement utilisé en résonance magnétique nucléaire. Ces constantes sont reliées à la fréquence du groupement phosphoryle (exprimée en cm^{-1}) par l'équation :

$$V_{cm-1} P(0) = 930 + 40 \sum \pi$$

Il est à noter que ces auteurs considèrent que ces constantes ne sont pas additives, par exemple un seul chlore a pour valeur 3,4, tandis que deux chlores correspondent à 6,3 au lieu de 6,8 et 3 chlores à 9 au lieu de 10,2.

Mais nous devons souligner que la constante π qui représente pour THOMAS et CHITTENDEN "l'électronégativité du groupement" n'est pas une mesure de l'effet inducteur comme le montrent les 3 valeurs observées pour l'atome de chlore.

La "constante de déplacement" et la "constante inductive" sont des données qui ne s'appuient que sur l'électronégativité de PAULING (29, 30).

Pour PAULING "l'électronégativité d'un atome est le pouvoir que possède cet atome dans une molécule pour attirer les électrons vers lui". Or les électronégativités obtenues à partir des énergies de liaison sont des mesures pour des atomes dans leur état électronique fondamental et par là même s'éloignent d'une signification physique réelle.

Au contraire, MULLIKEN (31) a montré que la tendance que possède un atome dans une molécule pour attirer les électrons de liaison dépend de l'état de valence de l'atome. Donc l'importante différence entre l'électronégativité intrinsèque de MULLIKEN et l'électronégativité de PAULING dépend du degré d'hybridation de l'orbitale liante de l'atome dans une molécule.

De nombreuses propriétés physiques : altération dans les forces acides ou basiques, longueurs de liaison et les vitesses de réaction sont contrôlées par les effets inducteurs. Beaucoup d'études ont été entreprises pour évaluer ces effets dans une voie quantitative et pour les relier aux électronégativités intrinsèques.

TAFT (32) a étudié ces problèmes et séparé les effets inducteurs et de résonance. Il a pu montrer qu'un groupement particulier exerce un effet constant sur la réactivité dépendant de ses propriétés inductives.

Les constantes σ^* des substituants pour un groupement R sont définies par rapport au groupement méthyle par :

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\log \left(\frac{k}{k_o} \right)_B - \log \left(\frac{k}{k_o} \right)_A \right]$$

k et k_o sont les constantes de vitesse de réaction pour l'hydrolyse de $RCO_2C_2H_5$ et $CH_3CO_2C_2H_5$. B et A se rapportent aux hydrolyses alcaline et acide.

Les valeurs σ^* de TAFT sont définies comme des mesures du pouvoir inducteur donneur ou attracteur d'électrons d'un atome ou d'un groupement d'atomes dans une molécule. Les facteurs environnants qui contribuent au pouvoir donneur d'électrons mesuré par σ^* sont :

- Les électronégativités du type intrinsèque de MULLIKEN des atomes dans le groupement, principalement du premier atome du groupement.
- Les effets de champ.
- La résonance dans le groupement.
- L'hybridation des orbitales de valence.
- et la densité électronique du premier atome de ce groupement.

Donc les valeurs σ^* de TAFT peuvent être employées pour définir les effets polaires, à l'exclusion des effets mésomères et des effets stériques.

Bien que ces paramètres ne présentent qu'une moyenne entre les valeurs obtenues pour diverses réactions, ils permettent d'analyser les influences électroniques beaucoup plus finement qu'il n'est possible de le faire à l'aide des considérations purement qualitatives établies à présent.

Quelques essais ont été tentés pour relier les variations de fréquence aux constantes de TAFT (33, 34, 35). O'SULLIVAN et SADLER (34) puis THOMPSON et JAMESON (35) dans l'étude de la fréquence vibrationnelle du groupement carbonyle ont établi une relation de portée relativement restreinte provenant de déviations dues à l'influence assez grande de la conjugaison.

GRIFFIN (19) établit une correspondance entre la fréquence de la vibration de valence de groupement phosphoryle de quelques esters phosphoriques et la somme σ^* des substituants. La relation indiquée :

$$\nu_{P(O)} = 16,80 \sum \sigma^* + 1198$$

(en cm^{-1})

est vérifiée avec une précision de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas des phosphonates $R P(O) (OR')_2$ qui absorbent dans un intervalle restreint $1240 - 1260 \text{ cm}^{-1}$.

De même ZINGARO et HEDGES (36) proposent une relation entre la fréquence $\nu_{P(O)}$ d'un petit nombre d'oxydes de phosphines et la constante σ^* de TAFT, tout en faisant intervenir l'effet stérique des groupements substituants :

$$\nu_{P(O)} = 1172 + 13,86 \sum \sigma^* + 4,11 \sum E_s$$

(en cm^{-1})

Il nous a paru légitime de vérifier sur un très grand nombre de composés les relations précédentes et de voir éventuellement si elles ne doivent pas être modifiées.

- La relation de GRIFFIN n'est valable que dans la série des phosphonates. L'écart est important dans les oxydes de phosphines, les dichlorophosphonates, les amidophosphonates etc. Ainsi dans le cas de $(CH_3)_3 P(O)$ l'absorption la plus intense correspondant à $\nu_{P(O)}$ se trouve à 1176 cm^{-1} très éloignée de la valeur calculée : 1198 cm^{-1} .

- Il en est de même pour la relation de ZINGARO et HEDGES, valable seulement dans la région d'absorption des oxydes de phosphines au voisinage de 1172 cm^{-1} . L'erreur est importante pour les esters $R P(O) (OR')_2$, les dichlorophosphonates $R P(O) Cl_2$ etc. par exemple :

$CH_3 P(O) (OCH_3)_2$	$\nu_{calc.} = 1220 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{obs.} = 1245 \text{ cm}^{-1}$
$F_3 P(O)$	1306	1414
$CH_3 P(O) Cl_2$	1255	1270

Ces deux relations sont donc valables dans une seule famille de composés et dans un domaine trop restreint de fréquences.

Nous avons repris l'étude des fréquences phosphoryles en fonction des constantes σ^* .

Pour cela nous avons utilisé comme constantes σ^* les valeurs données par TAFT, celles déduites de la relation $\sigma_{(X)}^* = 2,8 \sigma_{(CH_2X)}^*$ (32, 37) et pris pour les groupements OR autres que OCH_3 et OC_2H_5 une valeur identique à OC_2H_5 , soit 1,35. Nous avons, en effet, constaté par comparaison des spectres de différents types de composés une très faible évolution de la fréquence phosphoryle dans une même famille de dérivés. Nous avons trouvé dans la littérature les valeurs σ^* des radicaux $N(CH_3)_2$ et $N(C_2H_5)_2$ soit respectivement 0,65 et 0,68 (38).

Nous avons alors porté sur un graphique (fig. 3), en fonction de σ^* , les valeurs des fréquences phosphoryles obtenues par nous-mêmes, auxquelles se joignent quelques données de la littérature.

L'examen des résultats expérimentaux montre que :

- Les points représentatifs des fréquences de vibration de valence $\nu_{P(O)}$ des oxydes de trialkylphosphines $R_3 P(O)$
des phosphinates $R_2 P(O) (OR')$
des phosphonates $R P(O) (OR')_2$
des phosphates $(RO)_3 P(O)$
des amidophosphates : $R_2N P(O) (OR)_2$
 $(R_2N)_2 P(O) (OR)$
 $(R_2N)_3 P(O)$
et des amidophosphonates : $R_2N P(O) R_2$
 $(R_2N)_2 P(O) R$
 $(R_2N) P(O) R, OR$

s'alignent suivant la droite :

$$\nu_1 = 1174 + 26 \Sigma \sigma^*$$

- Les points représentatifs des fréquences phosphoryles des composés monochlorés apparaissent sur une droite exactement parallèle et dont l'équation indique un abaissement de fréquence de 25 cm^{-1} .

$$\nu_2 = 1149 + 26 \Sigma \sigma^*$$

- Dans le cas des composés dichlorés, l'abaissement de la fréquence par rapport aux produits non halogénés est doublé, conduisant à une troisième droite parallèle.

$$\nu_3 = 1124 + 26 \Sigma \sigma^*$$

L'influence constante et additive des substituants chlorés sur la fréquence phosphoryle donne à penser que l'on atteint un paramètre ayant une signification physique réelle.

Les relations ainsi établies nous permettent de prévoir la fréquence $\nu_{P(O)}$ des composés organophosphorés dont on peut calculer la somme des constantes σ^* . Cependant on ne connaît pas toujours la constante σ^* correspondant à chaque substituant utilisé en particulier la constante σ^* du groupe-ment SR.

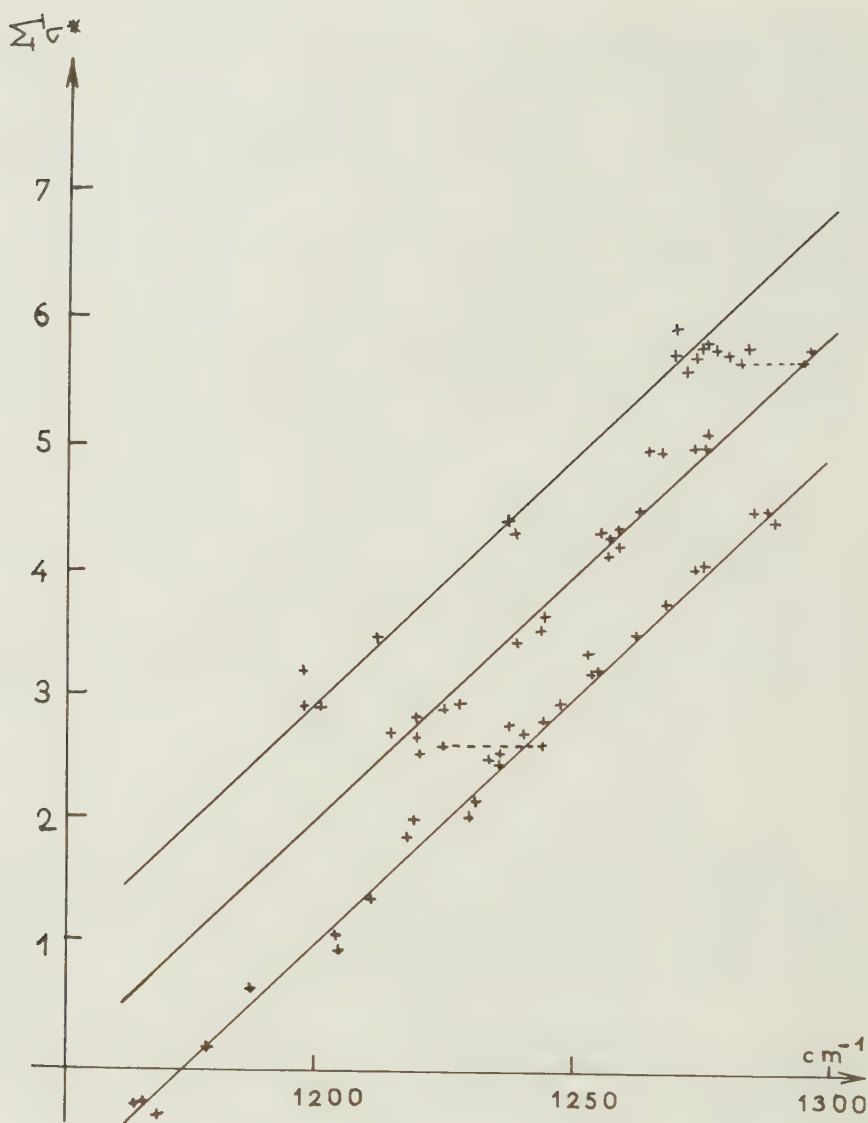


Fig. 3

La fréquence phosphoryle de quelques thioesters nous permet de calculer, à partir des relations précédentes, la valeur de σ_{SR}^* ; nous trouvons :

$\sigma_{1SR}^* = 0,50$ si le radical SR n'introduit pas de déplacement.

$\sigma_{2SR}^* = 1,45$ si le radical SR introduit un déplacement identique à celui du chlore.

de même :

$\sigma_{1 \text{ SC}_6\text{H}_5}^* = 0,73$ si SC_6H_5 n'introduit pas de déplacement.

$\sigma_{2 \text{ SC}_6\text{H}_5}^* = 1,73$ si SC_6H_5 introduit un déplacement identique à celui du chlore.

La seconde valeur s'accorde davantage avec le pouvoir inducteur du groupement SR.

Nous avons vérifié les valeurs σ^* trouvées pour les groupements -SR et $-\text{SC}_6\text{H}_5$ à partir de la relation :

$$\sigma^* = 6,23 \sigma_I$$

tout récemment CHARTON (39) ayant donné les valeurs σ_I de ces groupements, nous avons calculé :

$$\sigma_{\text{SR}}^* = 1,55 \quad \sigma_{\text{SC}_6\text{H}_5}^* = 1,85$$

confirmant nos résultats.

Une deuxième méthode nous a permis de confirmer nos valeurs σ_{SR}^* . Nous avons pu calculer σ^* de TAFT à partir des pK_A des acides acétiques substitués. En effet, il est établi que les pK_A sont fonction des σ^* de TAFT. BROWN, DANIEL et HAFLIGER (40) ayant donné les valeurs des pK_A des acides acétiques substitués, en particulier celles des acides $\text{CH}_3\text{S CH}_2\text{COOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{S CH}_2\text{COOH}$, il nous restait seulement à établir la relation pK_A en fonction de σ^* (fig. 4) et à calculer $\sigma_{\text{SCH}_3}^*$ et $\sigma_{\text{SC}_6\text{H}_5}^*$. Les valeurs ainsi trouvées recoupent nos résultats.

$$\sigma_{\text{SCH}_3}^* = 1,45 \pm 0,1$$

$$\sigma_{\text{SC}_6\text{H}_5}^* = 1,73 \pm 0,1$$

A partir de ces constantes $\sigma_{\text{SCH}_3}^*$ et $\sigma_{\text{SC}_6\text{H}_5}^*$ nous avons établi les points représentatifs de tous nos thioesters.

Les composés renfermant un seul groupement SR se trouvent au voisinage de la droite :

$$\nu_2 = 1149 + 26 \Sigma \sigma^*$$

Les composés renfermant 2 groupements SR ou 1 groupement SR et un atome de chlore se retrouvent autour de la droite.

$$\nu_3 = 1124 + 26 \Sigma \sigma^*$$

Donc le groupement SR joue sur la fréquence de valence P(O) le même rôle qu'un atome de chlore.

D'une façon générale on peut écrire la fréquence $\nu_{\text{P(O)}}$ pour tous les composés étudiés :

$$\nu_{\text{P(O)}} = 1174 + 26 \Sigma \sigma^* - 25 \Sigma x \quad (\text{II})$$

Σx étant le nombre d'atomes de chlore ou de groupements SR.

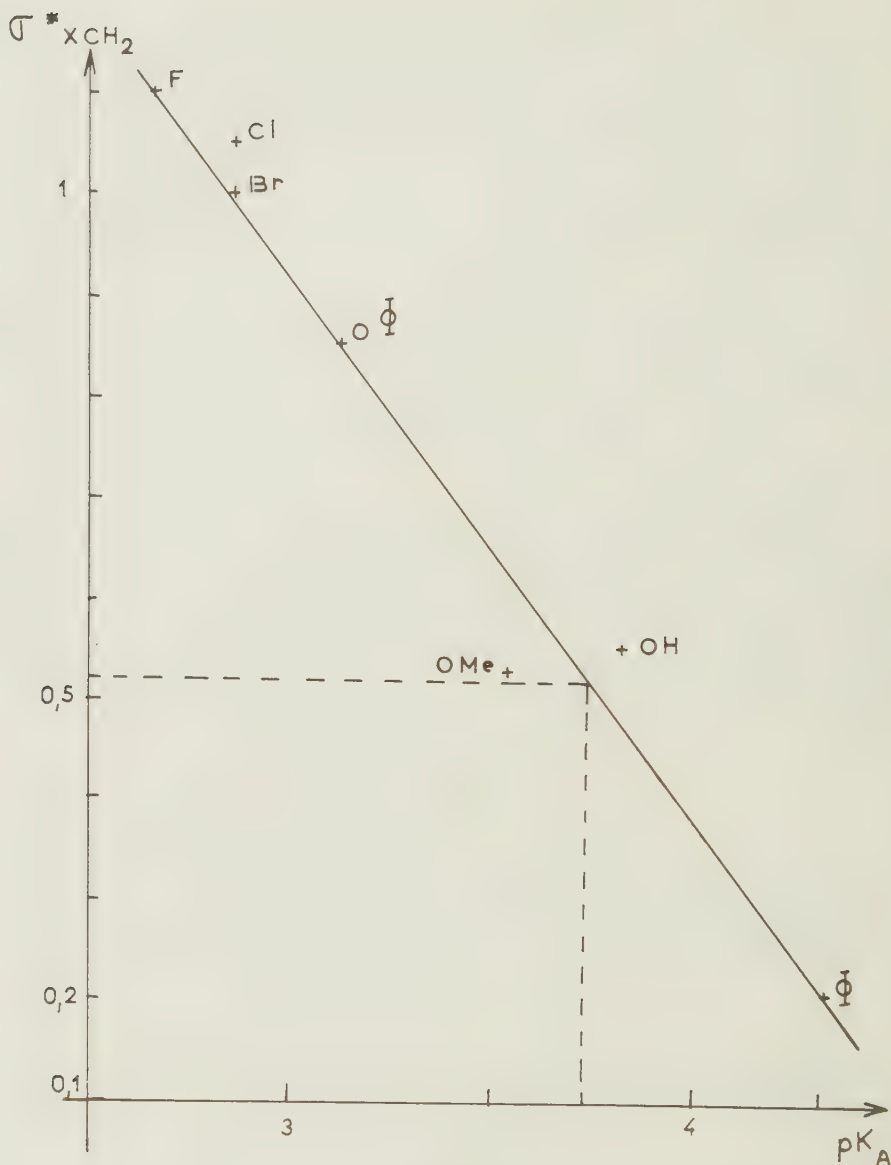


Fig. 4

L'examen spectroscopique que nous avons réalisé sur le vibreur P(O) montre des résultats à priori assez surprenants pour les composés chlorés et les thioesters. Cependant nos résultats sont confirmés par différentes données de résonance magnétique nucléaire (59, 60, 61).

En effet, en résonance magnétique nucléaire, le déplacement chimique δ est lié à l'écran électronique du noyau étudié, par conséquent δ dépend de la nature des atomes directement liés au phosphore et de la liaison impliquée.

Pour le phosphore tricoordonné, VAN WAZER (59) relie qualitativement le déplacement chimique à l'électronégativité des substituants. La protection du phosphore décroît en effet avec l'augmentation de l'électronégativité des atomes substituants suivant la séquence :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Cl} & < & \text{OR} & < & \text{SR} & < & \text{R} \\ \delta & -219 & -138 & -117 & +61 & \text{ppm} \end{array}$$

Pour le phosphore lié à 4 groupements, GUTOWSKY et Mc CALL (20) constatent une augmentation de l'écran électronique avec l'augmentation du caractère de double liaison suivant l'ordre :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{SR} & < & \text{R} & < & \text{Cl} & < & \text{OR} \\ \delta & -61,3 & -46 & -3 & +0,5 & \text{ppm} \end{array}$$

Or les atomes ou groupements d'atomes les plus électronégatifs facilitent la formation d'une double liaison ; on devrait observer l'ordre croissant d'électronégativité soit :

$$\text{R} < \text{SR} < \text{OR} < \text{Cl}$$

On a donc en résonance magnétique nucléaire un décalage du déplacement chimique δ dû aux radicaux Cl et SR par rapport aux groupements R et OR, comparable à la diminution de fréquence observée en infrarouge pour le chlore et SR.

L'évaluation des déplacements de fréquence dans chaque famille de composés permet de confirmer la sensibilité de la liaison phosphoryle aux effets inducteurs des groupements liés au phosphore, influence déjà mise en évidence par BELL, HEISLER, TANNENHAUM et GOLDENSON. Nous l'avons établie plus étroitement encore par la relation de la fréquence $\nu_{\text{P(O)}}$, avec une constante physique, la constante de TAFT, mesure des effets inducteurs.

L'équation

$$\begin{array}{l} \nu_{\text{P(O)}} = 1174 + 26 \sum \sigma^* - 25 \sum x \\ (\text{en cm}^{-1}) \end{array}$$

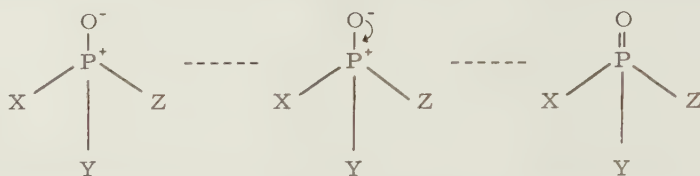
permet de calculer la fréquence phosphoryle de tout composé organophosphoré à l'exception des dérivés soumis à des influences externes par exemple celle d'un solvant, ou des influences internes telle la liaison hydrogène.

Les écarts entre les fréquences observées et les fréquences déduites de cette relation sont très faibles, en moyenne de l'ordre de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Ils s'éloignent de cette valeur uniquement pour les composés possédant plusieurs substituants phényles ou OC_6H_5 . L'influence de l'encombrement stérique sur la liaison phosphoryle est particulièrement faible.

Inversement cette relation permet de calculer la constante σ^* de TAFT, mesure des effets inducteurs, de tout groupement lié au phosphore, nous avons ainsi pu calculer les valeurs σ^* des groupements SR et SC_6H_5 .

L'importance des effets inducteurs sur la liaison P(O) que nous venons d'observer, comparée à sa faible conjugaison, pratiquement inexistante en infrarouge et en ultraviolet, reflète les différences qui existent entre les deux liaisons P(O) et C=O et proviennent de la nature même de ces liaisons. Elle

appuie l'hypothèse avancée aujourd'hui (62) sur la nature de la liaison P(O) qui consiste semble-t-il, en un équilibre entre une forme semi-polaire et la double liaison pure



Cet équilibre est justement représenté par la superposition à la liaison semi-polaire $\text{P}^+ - \text{O}^-$ d'une liaison $\text{P}^- - \text{O}^+$ ("back-bonding"). Il est plus ou moins déplacé vers l'une ou l'autre forme limite suivant la nature des substituants.

Entre ces deux formes limites il se produit un changement d'hybridation des liaisons σ sp^3 qui entraîne un renversement de la symétrie électronique du système et, par suite, produit les déplacements des fréquences infrarouges.

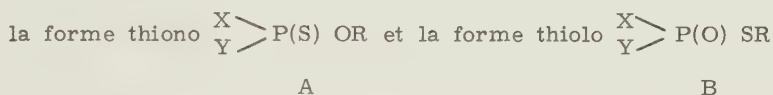
CHAPITRE II

ABSORPTION DU GROUPE THIOPHOSPHORYLE

INTRODUCTION -

Dans le domaine des composés thiophosphorés, les nombreux travaux qui ont été récemment entrepris ont fait ressortir l'activité biologique intense de leurs esters :

Les produits XY P(S) OR peuvent, on le sait, exister sous deux formes isomères :



la forme thiole ayant une activité biologique beaucoup plus importante que celle de l'isomère thiono. Pour ne citer qu'un exemple l'isosystox $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{P(O)} \text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$ est un insecticide beaucoup plus puissant que le systox $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{P(S)} \text{OC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$.

Or on a constaté qu'il était possible dans certaines conditions de passer de la forme A à la forme B.

Il est donc d'un grand intérêt pratique et théorique de connaître la structure des composés thiophosphorés. C'est l'étude spectrographique qui doit permettre le plus facilement de résoudre ce problème.

C'est pourquoi en vue de faciliter la synthèse de nouveaux insecticides, il importe de rechercher les relations couvrant la bande P(S). La seule vibration P(O) ne suffit pas bien souvent à l'analyse quantitative des réactions d'isomérisation.

Nous avons pour notre part étudié cette vibration P(S) en vue de résoudre le problème de son attribution et étudié l'influence de l'environnement moléculaire sur sa fréquence.

FREQUENCE DE LA VIBRATION P(S) -

La relation de GORDY, employée par GORE (6) pour le calcul de la vibration de valence P(S) donne une valeur de 752 cm^{-1} .

La fréquence $\nu_{P(S)}$ est bien connue dans le cas de $PSCl_3$; on a attribué à la vibration $P(S)$ la raie intense à 748 cm^{-1} qui est absente dans le spectre de $P(O)Cl_3$, fréquence qui ne peut être confondue avec celle de la vibration $P-Cl$ beaucoup plus basse. Il en est de même pour $P(S)Br_3$ dont la bande d'absorption $\nu_{P(S)}$ à 718 cm^{-1} est absente dans le spectre de $P(O)Br_3$.

Ces résultats s'accordent avec la valeur précédente pour localiser dans la région de 750 cm^{-1} la fréquence de la vibration de valence $P(S)$.

Comme le fait remarquer BELLAMY (7), un assez grand nombre de travaux ont été effectués depuis 1950. Mais les absorptions caractéristiques n'ont pas été complètement établies.

En effet, dans cette région, outre la vibration de valence $P(S)$, se trouvent rassemblées les vibrations de valence $P-C$, $P-O-C$, $P-N$, et parfois même quelques absorptions dues aux substituants eux-mêmes telles que celles de la vibration de déformation CH en dehors du plan du radical phényle et de la vibration de valence $C-S$. De plus l'intensité de la bande $P(S)$ est variable et souvent voisine de celle des autres absorptions $P-C$, $P-O-C$, $P-N$ etc. facilitant les confusions dans l'attribution de ces vibrations.

Les études des spectres de vibrations des composés thiophosphorés se résument en quelques travaux :

GORE (6) a étudié une trentaine de composés de cette classe ; mais, dans de nombreux cas, il ne lui a pas été possible de relier les bandes d'absorption du spectre au groupe thiono des composés thionophosphorés étudiés. Il en a conclu que le groupe $P(S)$ n'a pas de fréquence caractéristique.

DAASCH et SMITH (8) ont examiné un certain nombre de composés thiophosphorés et comparé leurs spectres avec ceux des dérivés phosphorylés correspondants. Les spectres se distinguent de façon frappante dans les régions de $600-750\text{ cm}^{-1}$ et $1200-1300\text{ cm}^{-1}$, laissant supposer la présence de la vibration $P(S)$ dans la région $600-750\text{ cm}^{-1}$; cependant dans quelques cas elle ne peut être détectée, tel le cas du sulfure de triméthyl-phosphine qui ne possède aucune bande entre 600 et 800 cm^{-1} .

BELLAMY et BEECHER (41), CORBRIDGE (42), d'autres auteurs (43, 44) confirment ces résultats.

Depuis les dix dernières années, deux domaines de fréquence ont été attribués à la vibration $P(S)$:

- soit la région $550-750\text{ cm}^{-1}$

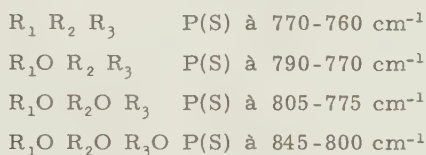
- soit la région $700-850\text{ cm}^{-1}$

En 1958, HOOGE et CHRISTEN (23) étudient les spectres infrarouges des composés thionophosphorés et trouvent les valeurs des fréquences $P(S)$ dans la région $600-800\text{ cm}^{-1}$. D'après ces auteurs, la fréquence $P(S)$ dépend fortement des groupements attachés à l'atome de phosphore, mais aucune relation ne peut être établie. Pour eux, la position de la bande $P(S)$ dépend seulement de la masse de l'atome X (de la molécule $X_3P(S)$) et de la constante de force de la liaison PX . Les atomes de chlore et de soufre augmentent ainsi la fréquence alors que les atomes de carbone et d'oxygène l'abaissent. Les atomes de chlore possèdent une plus forte influence que les atomes de soufre, de même l'atome de carbone a un effet plus important que l'atome d'oxygène.

Il en ressort que les composés peuvent être divisés en quatre groupes selon le nombre d'atomes lourds attachés au phosphore. Les molécules possédant le plus grand nombre d'atomes de carbone attachés au phosphore ont la plus basse fréquence.

Pour POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ (14, 45) la fréquence P(S) se manifeste dans la région 550-750 cm^{-1} , insensible à la masse des substituants, elle garde une valeur constante pour les composés dont l'environnement de l'atome de phosphore est pratiquement identique.

Par contre, FEMER et BLUMCKE (46) puis THOMAS (47, 48) situent la vibration de valence P(S) dans le domaine 750-850 cm^{-1} . Cette vibration comme celle de P(O) semble affectée par l'électronégativité des substituants attachés à l'atome de phosphore. Ces auteurs constatent toujours la présence d'une bande d'intensité variable (moyenne à forte) pour :



mais aucune relation quantitative entre les fréquences $\nu_{\text{P(S)}}$ et l'électronégativité n'a pu être établie.

Mc IVOR, GRANT et HUBLEY (49) dans un travail sur 50 composés thiophosphorés retrouvent pour la fréquence P(S) le domaine 740-830 cm^{-1} . Ainsi $\text{CH}_3 \text{P(S) Cl}_2$ absorbe à 780 cm^{-1} , $\text{CH}_3\text{O P(S) Cl}_2$ à 830 cm^{-1} et $\text{CH}_3 \text{P(S) Cl OC}_2\text{H}_5$ à 794 cm^{-1} .

En 1961, ZINGARO et HEDGES (36), en désignant comme fréquence P(S) l'absorption à 713 cm^{-1} pour $(\text{CH}_3)_3 \text{P(S)}$ et 718 cm^{-1} pour $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3 \text{P(S)}$, rejoignent les données de ces derniers auteurs.

Mc IVOR, GRANT et HUBLEY (50), puis ZINGARO et HEDGES (51) ont depuis lors révisé leurs opinions, mais des publications récentes (52) signalent encore la fréquence P(S) dans la région de 750-850 cm^{-1} .

Tout récemment, CHITTENDEN et THOMAS (53) notent deux bandes d'absorption pour la vibration P(S) :

- la première entre 685 et 862 cm^{-1}
- la deuxième entre 550 et 730 cm^{-1}

D'après eux, ces deux bandes sont sensibles à l'environnement moléculaire, en particulier à l'arrangement spatial des substituants. Cependant elles sont pratiquement insensibles à leurs effets inducteurs. Aucune relation n'a pu être établie entre $\Sigma \pi$ (constante inductive de THOMAS, voir P(O) p. 28) et la fréquence P(S).

Ces deux absorptions proviendraient de 2 arrangements spatiaux différents dans la même molécule.

HUSEBYE (63), dans l'étude de quelques thioesters, attribue l'absorption à 560-650 cm^{-1} à la vibration de valence P(S) et suivant l'exemple de CHITTENDEN et THOMAS (53), situe à 760-830 cm^{-1} la deuxième bande P(S).

L'étude des spectres de vibration des composés thiophosphorés dans la région $400-900\text{ cm}^{-1}$ nous a permis de situer la vibration P(S) à $530-750\text{ cm}^{-1}$.

En effet, avec HOOGE et CHRISTEN (23), il est correct de considérer, plus ou moins approximativement, les fréquences normales de la molécule X Y Z P(S) comme caractéristiques des fréquences de groupe. Ceci signifie que l'énergie vibrationnelle d'une vibration normale ne sera pas entièrement située dans une certaine liaison, néanmoins la plus grande partie de l'énergie peut y être située et le terme caractéristique de vibration de groupe peut y être employé. C'est ainsi que les fréquences vibrationnelles de plusieurs bandes PX, PY et PZ sont trouvées à peu près à la même position dans les spectres de X Y Z P(O) et X Y Z P(S).

Quand une bande apparaît dans le spectre de X Y Z P(S) qui était absente du spectre X Y Z P(O) où les bandes PX, PY, PZ restent à peu près à la même place, il est possible d'appeler la nouvelle bande une bande P(S), (bien que strictement parlant cela ne soit pas correct.)

Ainsi dans la région $500-800\text{ cm}^{-1}$, le tableau 4 montre que les spectres des $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$ (23), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ (23), $(\text{OCH}_3)_3\text{PS}$ (23), $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$ (144), $(\text{SC}_2\text{H}_5)_3\text{P(S)}$ (23) présentent deux bandes fondamentales, l'une d'elles est voisine de la vibration PX des phosphates correspondants et permet d'attribuer sans ambiguïté l'autre vibration à la vibration de valence P(S).

Tableau 4

Fréquences fondamentales de molécules symétriques $\text{X}_3\text{P(S)}$

X	$\text{X}_3\text{P(S)}$		$\text{X}_3\text{P(O)}$
	P(S)	PX sym	PX sym
CH_3	558	712	671
C_2H_5	535	686	692
OCH_3	600-620	737	734
OC_2H_5	610	785	734
SC_2H_5	685	526	558
Br	718	299	340
Cl	745	435	486

Les spectres Raman confirment l'attribution de la région $550-750\text{ cm}^{-1}$ à la vibration P(S).

SIMON et SCHULZE (54), DELWAULLE et FRANCOIS (55) pour les molécules phosphorées simples, puis POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ (14) et C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) ont observé dans cette région une raie Raman caractérisant la vibration $\nu_{\text{P(S)}}$ forte et étroite, plus facile à déterminer que la vibration P(O). En effet la forte polarisabilité de la liaison P(S) entraîne une raie forte en diffusion Raman, alors que la liaison P(O) plus polarisée possède une bande très intense en infrarouge.

D'autre part, l'étude de l'évolution de la fréquence P(S) avec les substituants permet elle aussi d'attribuer la région inférieure à 750 cm^{-1} à la vibration P(S).

En effet, comparativement à leurs homologues oxygénés, la très haute fréquence des composés $(RO)_3 P(S)$ comparés à $P(S) Cl_3$ était assez inattendue. De plus la fréquence de 712 cm^{-1} du composé $(CH_3)_3 P(S)$ était bien basse dans la séquence observée par THOMAS $(R_3P(S) = 770-760\text{ cm}^{-1})$.

L'étude effectuée sur des dérivés dichlorés par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) montre des évolutions semblables des deux fréquences $P(S)$ et $P(O)$: c'est-à-dire une diminution de la fréquence $P(S)$ suivant l'ordre décroissant des effets inducteurs négatifs du substituant.

ETUDE QUALITATIVE DES COMPOSES THIOPHOSPHORES -

Nous avons entrepris d'évaluer ces effets par une étude sur un grand nombre de composés en substituant progressivement aux atomes de chlore des molécules $ZP(S) Cl_2$ un groupe R, OR, NR_2 et SR, étude parallèle à celle de la liaison $P(O)$.

Composés contenant un chlore.

Chlorothiophosphates : $(RO)_2 P(S) Cl$ [composés 142 et 143].

Le passage des dichlorophosphates $RO P(S) Cl_2$ aux diesters correspondants se manifeste par une diminution très nette de la vibration de valence $P(S)$.

En effet, nous situons après HOOGE et CHRISTEN (23), la vibration de valence $P(S)$ de ces composés au voisinage de 660 cm^{-1} . Seuls, les composés possédant le groupe $O i-C_3H_7$ (14) se distinguent par une fréquence légèrement plus basse.

Dans les composés présentant les groupements OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , HOOGE et CHRISTEN (23) et POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ (14) attribuent à la vibration de valence caractéristique $P(S)$ une seule bande d'absorption à 660 cm^{-1} . Or dans les deux composés étudiés présentant ces radicaux [142, 143], nous obtenons dans la région de vibration $P(S)$ deux bandes à 660 et 672 cm^{-1} . Il s'agit probablement d'un dédoublement de la bande caractéristique dû à la présence d'isomères de rotation, car un dédoublement de même nature a déjà été observé sur la vibration $P(S)$ dans les monoesters $RO P(S) Cl_2$ (12) et sur la vibration $P(O)$ dans les phosphates correspondants $(RO)_2 P(O) Cl$. De plus la bande d'absorption à 672 cm^{-1} est absente des spectres des homologues oxygénés $(RO)_2 P(O) Cl$.

Nous pouvons donc attribuer à la vibration caractéristique $\nu_{P(S)}$ de cette série de composés les deux fréquences 660 et 672 cm^{-1} .

Le remplacement du chlore par OR dans les dichlorothiophosphates $RO P(S) Cl_2$ entraîne un déplacement dans le même sens des deux fréquences $P(S)$ d'environ 40 à 50 cm^{-1} bien supérieur à celui mentionné en $P(O)$.



$$\Delta_{OR} : 41 \text{ et } 46\text{ cm}^{-1}$$

Chlorothiophosphonates.

Composés R P(S) Cl OR' : Dans les 7 composés étudiés [147 à 154], la fréquence moyenne du vibreur P(S) se situe à 633 cm^{-1} . Toutefois nous observons une moyenne légèrement supérieure à celle mentionnée par POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ (14) (620 cm^{-1}) mais en accord avec la fréquence donnée par HOOGE et CHRISTEN (23) à 633 cm^{-1} pour le composé $\text{CH}_3\text{ P(S) Cl Oi-C}_3\text{H}_7$.

Pour les composés présentant un groupe éthyle lié au phosphore nous observons, comme en série P(O), le dédoublement de la fréquence de vibration P(S), qui apparaît donc chaque fois que le groupement éthyle est lié au phosphore.

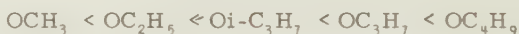
Le passage des dichlorothiophosphonates aux monoesters produit une diminution de la fréquence P(S) d'environ 40 cm^{-1} , déplacement voisin de celui observé dans le cas des thiophosphates précédents.

$$\text{R P(S) Cl}_2\ 672\text{ cm}^{-1} \quad \text{R P(S) Cl OR}'\ 633\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{OR}} = 39\text{ cm}^{-1}$$

Comparativement à la liaison P(O), la forte sensibilité de la liaison P(S) à la substitution par un radical alcoyle se manifeste aussi pour le radical alkyle. L'écart de fréquence avec le dichlorothiophosphate est de l'ordre de 60 à 80 cm^{-1} .

$$\text{RO P(S) Cl}_2\ 701, 728\text{ cm}^{-1} \quad \text{R P(S) Cl OR}\ 633\text{ cm}^{-1}$$

La fréquence P(S) varie légèrement avec le radical alcoyle. Elle augmente suivant les substituants :



Composés R P(S) Cl NR'_2 : Les 10 composés examinés [183 à 193] présentent une absorption intense à $598\text{-}648\text{ cm}^{-1}$ que nous attribuons à la vibration de valence P(S).

En effet la superposition des spectres des dérivés pyrrolidiniques $(\text{CH}_2)_4\text{N P(S) Cl}_2$ et $(\text{CH}_2)_4\text{N P(S) Cl R}$ permet de vérifier la plus haute de ces fréquences. Elle fait apparaître un abaissement d'environ 60 cm^{-1} qui correspond à l'effet provoqué par le radical alkyle (comme précédemment).

$$(\text{CH}_2)_4\text{N P(S) Cl}_2\ 712\text{ cm}^{-1} \quad \text{CH}_3\text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4\ 641\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{R}} = 71\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{cyclo-C}_5\text{H}_9\text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4\ 648\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{R}} = 64\text{ cm}^{-1}$$

De même la fréquence caractéristique des composés amidés $\text{R P(S) Cl N(C}_2\text{H}_5)_2$ nous permet de vérifier la plus basse de ces fréquences. On observe un même effet bathochrome d'environ 60 cm^{-1} par introduction du radical alkyle.

$$\text{N(C}_2\text{H}_5)_2\text{ P(S) Cl}_2\ 662\text{ cm}^{-1} \quad \text{CH}_3\text{ P(S) Cl N(C}_2\text{H}_5)_2\ 608\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{R}} = 54\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{ P(S) Cl N(C}_2\text{H}_5)_2\ 598\text{ cm}^{-1} \quad \Delta_{\text{R}} = 64\text{ cm}^{-1}$$

Nous constatons un étalement de la fréquence P(S) dans cette série de composés où il est impossible d'établir une fréquence caractéristique. Cet étalement est attribué :

1°) à la nature du radical amide lié au phosphore

$\text{CH}_3 \text{ P(S) Cl N(C}_2\text{H}_5)_2$: 608 cm^{-1}

$\text{CH}_3 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4 \text{ O}$: 630 cm^{-1}

$\text{CH}_3 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4$: 641 cm^{-1}

Comme dans les homologues oxo, le radical amide influe considérablement sur la fréquence P(S), l'augmentation de fréquence est due vraisemblablement à l'effet stérique du groupement amide.

2°) au radical alkyle

Tableau 5

Variation de la fréquence $\nu_{\text{P(S)}}$ avec le radical alkyle dans les amidochlorophosphonates

$\text{CH}_3 \text{ P(S) Cl N(C}_2\text{H}_5)_2$	608 cm^{-1}
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ P(S) Cl N(C}_2\text{H}_5)_2$	598 cm^{-1}
$\text{CH}_3 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4 \text{ O}$	630 cm^{-1}
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4 \text{ O}$	631, 613 cm^{-1}
$\text{CH}_3 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4$	641 cm^{-1}
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4$	629 cm^{-1}
$i\text{-C}_3\text{H}_7 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4$	613 cm^{-1}
$\text{cyclo-C}_5\text{H}_9 \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4$	648 cm^{-1}
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} \text{ P(S) Cl N(CH}_2)_4$	648 cm^{-1}

Enfin nous devons remarquer une variation de la fréquence P(S) avec le radical alkyle, variation que nous observons dans toutes les séries comportant un groupement alkyle lié au phosphore. Le radical isopropyle introduit en particulier une nette diminution de fréquence ; par contre, nous trouvons une augmentation de $\nu_{\text{P(S)}}$ pour R = cyclopentyle et cyclohexyle (Tableau 5).

Contrairement aux autres composés déjà étudiés possédant un groupement éthyle, il n'y a pas, dans cette série de composés, de dédoublement de l'absorption due à P(S). Il apparaît ici une différence notable entre les liaisons P(O) et P(S).

Nous ne pouvons pas calculer le déplacement valable pour l'ensemble des groupements NR_2 mais pour le radical $\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$ il est d'environ 50 à 60 cm^{-1} .

Composés R P(S) Cl SR' [197 et 198].

Alors que l'on pourrait attendre conformément à la série P(O) une fréquence $\nu_{\text{P(S)}}$ très basse, elle se situe non loin de la vibration du dérivé dichloré correspondant. L'absorption caractéristique se manifeste au voisinage de 650 cm^{-1} , représentant un abaissement de 20 cm^{-1} pour l'introduction du groupement SR.

Notons la présence du dédoublement de la bande d'absorption du vibreur P(S) dans le dérivé éthylé.

Chlorothiophosphinates $R_2 P(S) Cl$ [199, 205, 208].

Compte tenu des difficultés de synthèse, les thiophosphinates n'ont pas été étudiés jusqu'à ce jour et nous n'avons analysé qu'un nombre restreint de composés. Cependant il est possible d'observer une répartition anarchique des fréquences surtout pour le dérivé $R = \text{cyclohexyle}$ [199]. L'effet stérique introduit par le radical cyclohexyle se confirme. Assez faible sur la liaison phosphoryle P(O), il apparaît beaucoup plus important sur la liaison P(S).

L'évolution de la fréquence $\nu_{P(S)}$ dans le passage des dichlorothiophosphonates aux chlorophosphinates reste toujours constante. La valeur de la substitution du chlore par le radical R est ici encore d'environ 60 cm^{-1} .

Il apparaît donc déjà des différences très importantes entre P(O) et P(S), d'abord différence considérable des constantes de déplacement qui sont très difficiles à évaluer dans les composés thiophosphorés, enfin importance de l'effet stérique sur la vibration P(S).

Composés ne contenant pas de chlore.

Thiophosphates :

Thiophosphate d'alkyle : $(RO)_3 P(S)$.

Nous avons étudié le spectre infrarouge d'un seul composé : $(C_2H_5O)_3 P(S)$ [144] ; nous y observons le dédoublement de la bande attribuée à la vibration P(S) à 617 et 638 cm^{-1} .

Les deux fréquences P(S) se déplacent vers les basses fréquences quand on substitue le groupement OC_2H_5 au chlore dans le composé $(C_2H_5O)_2 P(S) Cl$. L'écart introduit est d'environ 40 cm^{-1} comme nous l'avons déjà observé pour les composés monochlorés.

Amidothiophosphates : $NR_2 P(S) (OR)_2$ [145 et 146].

Les deux dérivés étudiés sont suffisamment différents pour retrouver les résultats observés avec les chloroamidothiophosphates à savoir :

- absence de fréquence caractéristique pour cette série de composés.

- augmentation de fréquence P(S) entraînée par le groupement pyrrolidinique sur le dérivé N-diméthylamidé.

Le calcul de la valeur du déplacement pour le composé comportant un groupement $N(CH_3)_2$ permet de retrouver la constante du groupement OR :

$$N(CH_3)_2 P(S) Cl_2 \quad 676 \text{ cm}^{-1} \quad N(CH_3)_2 PS (OCH_3)_2 \quad 590 \quad \Delta_{OR} = 86 : 2 = 43$$

Thiophosphonates.

Diesters $R P(S) (OR')_2$ [155 à 169].

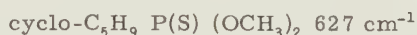
Bien qu'elle soit moins intense dans les dérivés non chlorés, l'absorption due à la vibration P(S) est facilement identifiable. Dans le spectre in-

frarouge, on la trouve isolée dans la région 590-630 cm^{-1} pour ces diesters. Elle est dédoublée dans les composés possédant un radical R = éthyle [164] ou cyclohexyle [167].

Sa position très variable dépend :

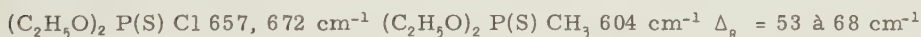
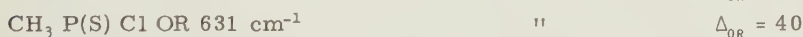
1°) du radical alcoyle : nous retrouvons les observations de QUINCHON, LE SECH, GRYSKIEWIEZ-TROCHIMOWSKI (22) qui ont étudié les composés $\text{CH}_3 \text{P(S)} (\text{OR}')_2$, soit une augmentation de la fréquence de la vibration P(S) avec les groupements R' les plus lourds.

2°) du radical alkyle : parallèlement à la série des composés chlorés, les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle provoquent une élévation de fréquence assez importante.

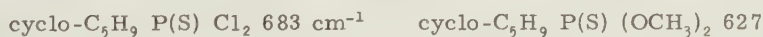


La moyenne de fréquence de 580 cm^{-1} établie par POPOV (14) et ses collaborateurs, sur un nombre inconnu de composés, ne nous satisfait pas. Nous pouvons faire état d'une moyenne à 600 cm^{-1} , mais en ne la considérant que comme une valeur indicative.

En comparant la fréquence $\nu_{\text{P(S)}}$ des dialkylthiophosphonates et les composés monochlorés correspondants, on note un abaissement $\Delta\nu$ d'environ 60 cm^{-1} pour le radical R et de 40 cm^{-1} pour le groupe OR.



Remarquons que cette différence est plus faible dans les composés présentant un effet stérique important (cyclopentyle, cyclohexyle).



$$\Delta_{0g} = 56 : 2 = 28 \text{ cm}^{-1}$$



$$\Delta_{08} = 30 \text{ à } 37 \text{ cm}^{-1}$$

Composés $R P(S) O R'$, NR'' .

Nous avons étudié 11 composés [169 à 181]. La fréquence de la vibration de valence P(S) se trouve dans les limites 577 - 635 cm^{-1} . Il n'est donc pas possible d'établir de fréquence moyenne.

Comme dans les composés $R-P(S)Cl-NR_2$, la fréquence de la vibration $P(S)$ varie avec la nature du radical alkyle ou amide. Les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, morpholinique et pyrrolidinique produisent une augmentation de fréquence (tableau 6).

L'évolution de la fréquence est identique à celle des composés monochlorés. On constate toujours par rapport à ces derniers un abaissement de la fréquence d'absorption $\nu_{\text{P(S)}}$, abaissement d'autant plus faible qu'un des groupements provoque un effet stérique important.

Tableau 6

Variation de la fréquence $\nu_{P(S)}$ dans
les amidophosphonates

$\text{CH}_3 \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(CH}_2)_4$	623 cm^{-1}
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(CH}_2)_4$	617 cm^{-1}
$\text{iC}_3\text{H}_7 \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(CH}_2)_4$	612 cm^{-1}
$\text{cyclo-C}_5\text{H}_9 \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(CH}_2)_4$	630 cm^{-1}
$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(CH}_2)_4$	635 cm^{-1}
$\text{CH}_3 \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(C}_2\text{H}_5)_2$	586 cm^{-1}
$\text{CH}_3 \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(CH}_2)_4 \text{ O}$	619 cm^{-1}
$\text{CH}_3 \text{ P(S) OCH}_3 \text{ N(CH}_2)_4$	623 cm^{-1}

Composés $R \text{ P(S) OR}$, SR [181 et 182].

Ces composés absorbent à une fréquence très haute par rapport aux autres phosphonates.

Située à 630 cm^{-1} , la vibration $P(S)$ semble fortement influencée par le groupement SR qui produit une élévation de fréquence semblable à celle des radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, pyrrolidinique et morpholinique.

Composés $R \text{ P(S) NR}'_2$, SR [195 et 196].

Nous retrouvons ces mêmes observations pour les 2 composés étudiés, la fréquence $P(S)$ est voisine de la fréquence des composés monochlorés correspondants.

Phosphinates [200 à 204, 206, 207, 209].

La nature des deux radicaux alcoyles influe sensiblement sur la vibration $P(S)$. Les atomes lourds provoquent une augmentation de la fréquence. L'encombrement stérique souvent important autour de la liaison PS ne permet pas d'établir de fréquence caractéristique.

En conséquence : la vibration de valence $P(S)$ située entre 530 et 750 cm^{-1} peut toujours être identifiée. Son absorption est très intense dans les dérivés chlorés, elle se situe plus souvent au-dessous de 700 cm^{-1} , mais son intensité diminue dans les autres composés non halogénés.

Les valeurs des déplacements de fréquence, voisines de 60 cm^{-1} pour R , 50 cm^{-1} pour NR_2 , 40 cm^{-1} pour OR et en général inférieure à 20 cm^{-1} pour SR , mettent en évidence la sensibilité de la liaison $P(S)$ aux effets inducteurs des groupes liés au phosphore.

Toutefois, certains radicaux produisent un encombrement stérique important autour de la liaison $P(S)$. Par cela même, les groupements substituants se trouvent éloignés du phosphore et la liaison $P(S)$ est alors moins sensible à l'effet inducteur. On observe une diminution des valeurs des constantes de déplacement de fréquence dues aux radicaux OR , R , NR_2 et SR .

RELATION ENTRE LA FREQUENCE D'ABSORPTION DU GROUPEMENT THIO- PHOSPHORYLE ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS DU PHOSPHORE -

L'influence des groupements substituants sur la fréquence de la vibration de valence P(S) est, nous l'avons vu, très nette. Malgré l'importance des effets stériques sur la vibration P(S), les effets inducteurs semblent prépondérants. Nous avons voulu les évaluer, par une étude semi-quantitative comme nous l'avons fait sur la vibration P(O).

Tout d'abord, nous référant à la méthode utilisée par BELL, HEISLER, TANNEBAUM et GOLDENSON (20), nous avons comparé les longueurs d'onde de la vibration P(S) à la somme des constantes d'électronégativité de PAULING. Nous avons considéré les 2 composés $\text{Cl}_3\text{P(S)}$ et $\text{Br}_3\text{P(S)}$. Pour ces produits, la fréquence de la vibration de valence P(S) se situe respectivement à 745 et 718 cm^{-1} , soit : 13,42 et 13,93 μ . Or nous savons que les électronégativités du chlore et du brome sont de 3 et 2,8. A partir de ces données nous pouvons tracer la droite :

$$\lambda_{(\mu)\text{P(S)}} = -0,85 \Sigma \chi + 21,07 \quad (\text{III})$$

Si nous portons sur ce graphique (fig. 5) les points représentatifs : $\lambda(\text{P(S)})$, exprimées en microns, en fonction des "constantes de déplacement de l'absorption du phosphoryle" nous voyons qu'ils sont en dehors de la droite (III). Par conséquent, ces constantes ne s'appliquent qu'au groupement phosphoryle.

A partir des fréquences observées, nous avons essayé de calculer des nouvelles constantes qui seraient les constantes de déplacement du groupement P(S).

Les nouvelles constantes établies sont rassemblées dans le tableau 7.

Tableau 7

Constantes de déplacement du groupement P(S)

CH_3	= 1,28
C_2H_5	= 1,10 (moyenne)
C_6H_5	= 1,96
OCH_3	= 1,8
OC_2H_5	= 2,01
SR	= 2,48
$\text{N(CH}_3)_2$	= 1,39
$\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$	= 1,63
$\text{N(CH}_2)_4\text{O}$	= 2,26
$\text{N(CH}_2)_4$	= 2,52

Elles permettent d'obtenir les points représentatifs des fréquences P(S) groupés autour de la droite III (fig. 6). Cependant si nous avons pu dégager une direction de variation, les écarts peuvent être importants.

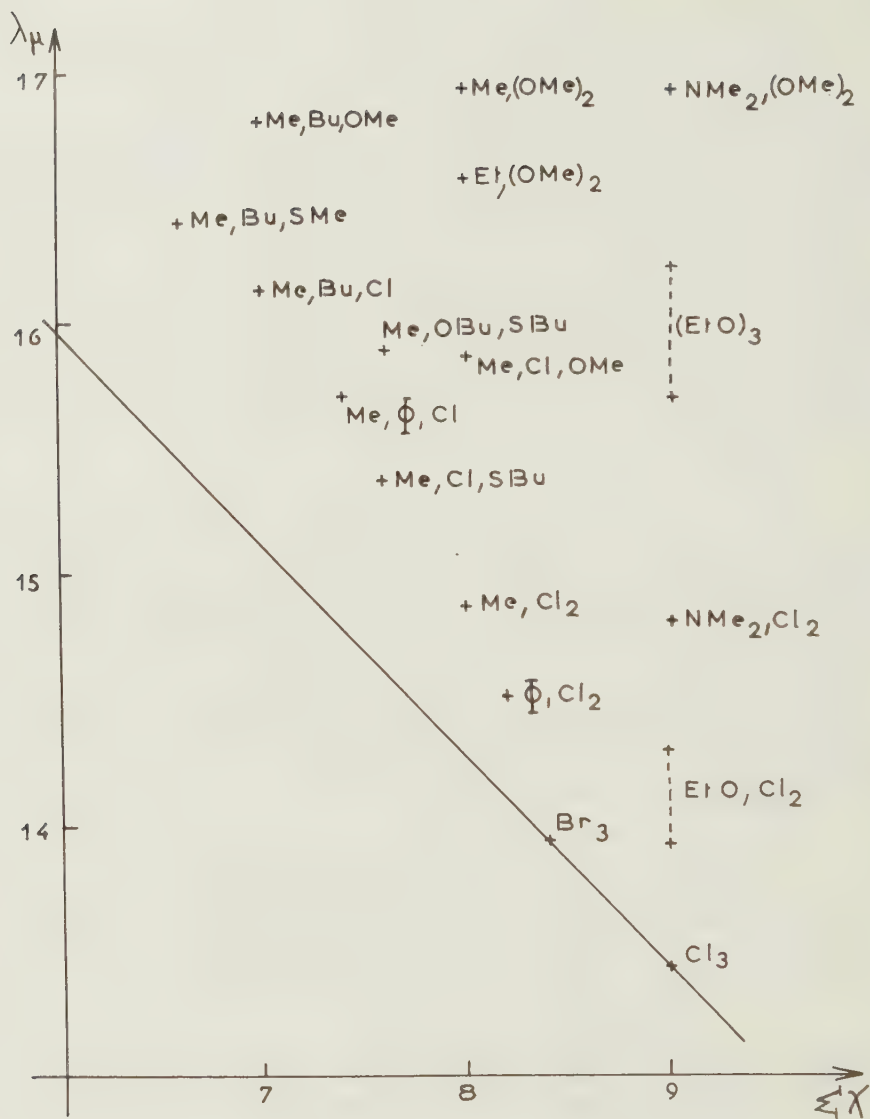


Fig. 5

Notons que les "constantes inductives" de THOMAS et CHITTENDEN (13) comparées aux valeurs des fréquences $\nu_{P(S)}$, nous ont conduit à un échec. Il a été impossible de dégager une loi simple. Les différents points représentatifs s'écartent des fréquences réelles de 50 à 100 cm^{-1} . Les constantes π ne peuvent donc pas être considérées comme des valeurs d'effet inducteur des divers groupements sur le phosphore.

Pour essayer d'approfondir l'influence des substituants, en particulier leurs effets électroniques, il a paru intéressant d'utiliser les constantes σ^* de TAFT comme terme de comparaison.

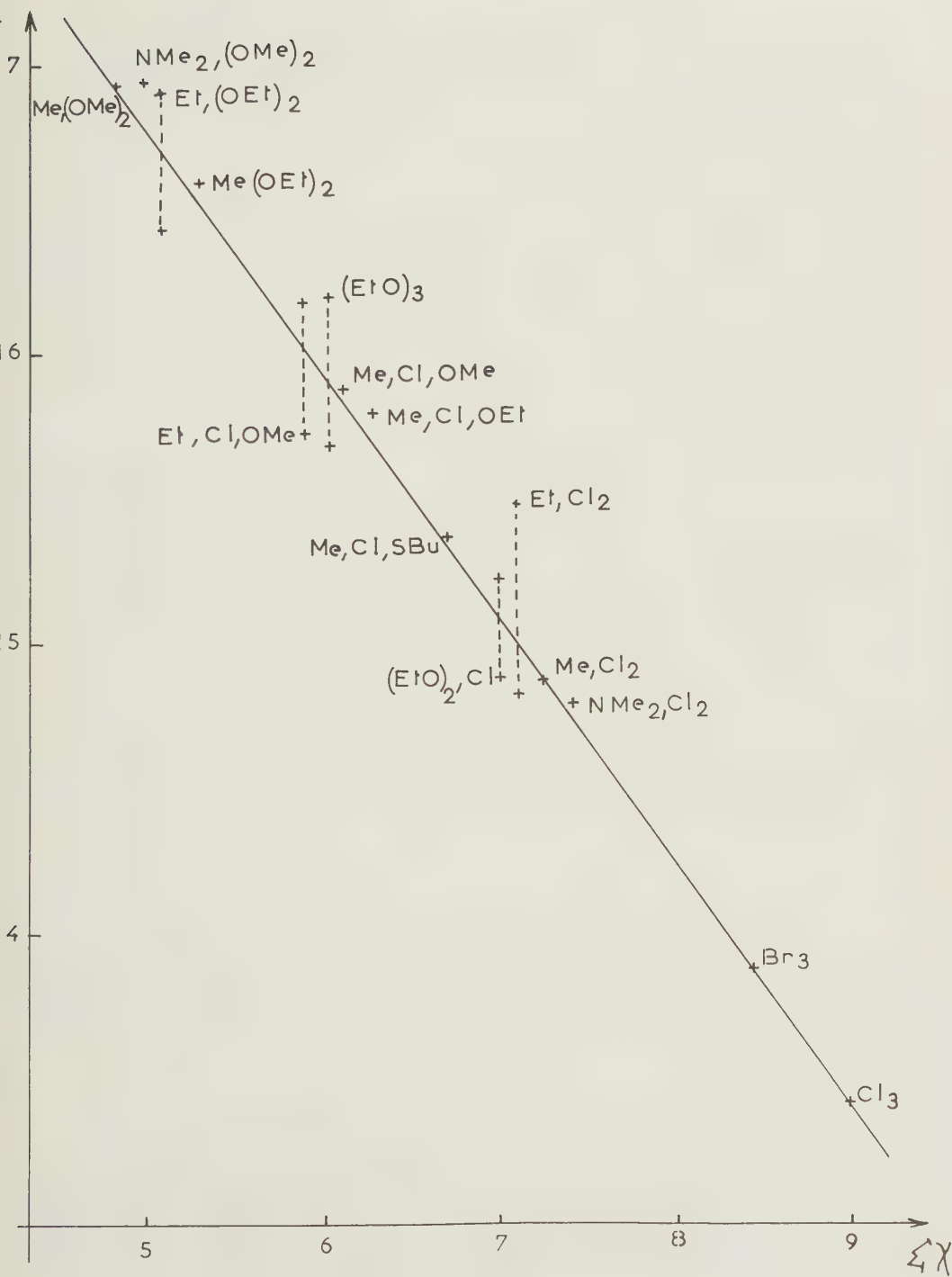


Fig. 6

Déjà ZINGARO (51) a utilisé cette constante pour essayer d'établir une relation entre $\nu_{P(S)}$ et l'effet polaire des substituants. Il indique plusieurs relations et fait également intervenir la nature stérique des substituants.

$$\nu_{P(S)} = 599 - 2,81 \sum E_s + 14,1 \sum \sigma^* - 0,406 \sum (E_s) \sigma^*$$

ou

$$\nu_{P(S)} = 599 + 14,3 \sum \sigma^*$$

mais les relations indiquées ne permettent de calculer que $\nu_{P(S)}$ de quelques composés thiophosphorés de formule $R_3 P(S)$ [$R \neq CH_3$ et C_2H_5].

Nous avons repris cette constante pour évaluer les effets des substituants. Le graphique 7 montre les points représentatifs des fréquences $P(S)$. On constate que :

Les points sont alignés suivant 3 droites parallèles comme en série phosphoryle.

- La droite : $\nu_{P(S)} = 558 + 14,6 \sum \sigma^*$

se rapporte aux composés ne comportant ni atome de chlore, ni groupement SR.

- L'atome de chlore et le groupement SR introduisent un déplacement de fréquence. Mais contrairement aux composés phosphorylés, nous observons une augmentation de $\nu_{P(S)}$ provenant d'une différence considérable des deux liaisons $P(O)$ et $P(S)$.

Les valeurs des fréquences $\nu_{P(S)}$ de dérivés organophosphorés comportant un atome de chlore ou un groupement SR vérifient la relation :

$$\nu_{P(S)} = 576 + 14,6 \sum \sigma^*$$

- Pour les composés comportant 2 chlores ou 2 groupes SR, ou un chlore et un groupe SR, le déplacement est double.

En général les fréquences de la vibration de valence $P(S)$ des composés organophosphorés vérifient l'équation :

$$\nu_{P(S)} = 558 + 14,6 \sum \sigma^* + 18 \sum x \quad (IV)$$

(cm⁻¹)

Cependant nous devons signaler pour certaines familles de composés, parmi lesquelles les thiophosphinates et les amides, des écarts entre la fréquence $P(S)$ calculée par l'équation IV et la fréquence observée. Ces écarts sont plus importants que dans la série en $P(O)$. Ils peuvent être attribués à un effet stérique important.

L'équation :

$$\nu_{P(S)} = 558 + 14,6 \sum \sigma^* + 18 \sum x$$

montre une dépendance étroite entre la fréquence de la vibration de valence $P(S)$ et les effets inducteurs des groupements substituants. Elle permet de calculer (comme pour le vibreur $P(O)$) l'emplacement de son absorption dans le spectre infrarouge pour tous les composés organophosphorés possédant la fonction $P(S)$.

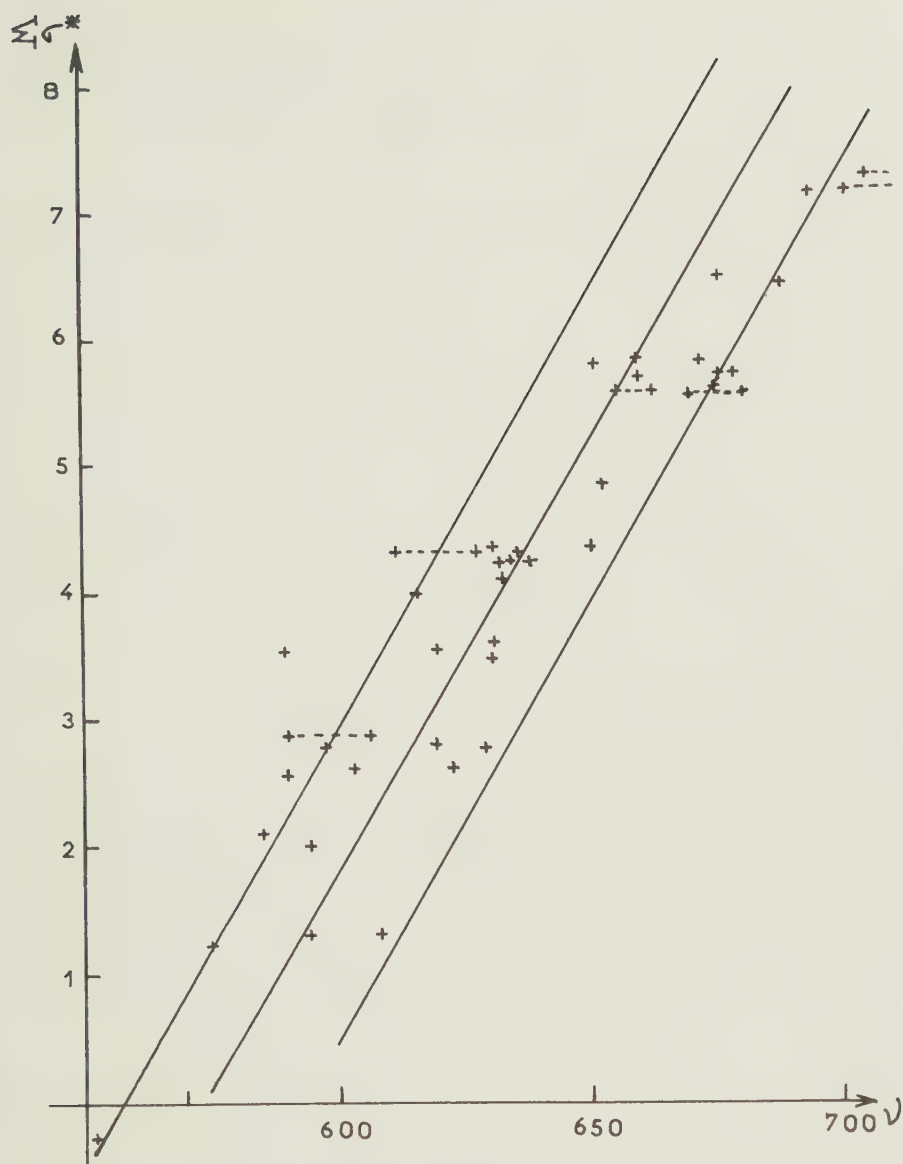


Fig. 7

Cependant, contrairement au résultat observé pour la liaison phosphoryle, l'influence de l'encombrement stérique est ici beaucoup plus important, puisque on note parfois des écarts entre les valeurs de fréquences calculées et les valeurs observées. Ceci peut provenir de la grosseur de l'atome de soufre beaucoup plus volumineux que l'atome d'oxygène.

L'évaluation des déplacements de fréquence dans chaque famille de composés fait apparaître des différences considérables quand on les compare à leur valeur en série phosphoryle.

Nous constatons, en outre, dans les composés possédant un ou plusieurs atomes de chlore ou de groupement SR, un comportement totalement opposé à celui observé dans les composés homologues oxygénés. Ceci est à rapprocher des différences observées par LABARRE, VOIGT, et WOLF (64) dans les mesures de rotation magnétique moléculaire (effet Faraday) entre les phosphates et les thiophosphates.

L'examen spectrographique infrarouge que nous avons réalisé établit donc qu'il existe des différences appréciables entre les liaisons P(O) et P(S). Ces différences semblent provenir :

- d'une part de l'électronégativité de l'oxygène plus importante que celle du soufre.

- d'autre part de la possibilité que possède l'atome de soufre d'utiliser les orbitales d pour donner avec le phosphore une liaison $d\pi - d\pi$, très différente de la liaison $p\pi - d\pi$ entre l'oxygène et le phosphore.

PARTIE II

ATTRIBUTIONS

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, la vibration $P(S)$ n'est pas clairement apparue à certains auteurs qui l'ont confondue avec des bandes voisines. En effet, l'analyse spectrographique infrarouge et Raman de molécules simples $(CH_3)_3 P(O)$, $(CH_3)_3 P(S)$, $(CH_3O)_3 P(O)$, $(CH_3)_2 N P(O) Cl_2$, $(C_6H_5)_3 P$ etc. révèle l'existence dans la région de basse fréquence ($500-900\text{ cm}^{-1}$) de bandes d'absorption dues non seulement à l'oscillateur $P(S)$ mais encore aux vibreurs $P-C$, $P-O-C$, $P-N \begin{smallmatrix} < \\ C \end{smallmatrix} P-S-C$ etc. et aux substituants eux-mêmes, au phényle par exemple. Cette confusion provient d'une interprétation incomplète des spectres de vibration des composés phosphorés, la région du spectre infrarouge inférieure à 900 cm^{-1} étant encore très obscure.

Par contre, le domaine de fréquence compris entre 900 et 1500 cm^{-1} a été étudié et quelques corrélations y ont été établies. Ainsi l'étude expérimentale des spectres de vibration d'esters aliphatiques d'acides phosphoriques et d'aminophosphates a permis à de nombreux auteurs de déterminer le groupement étheroxyde ou amine directement lié au phosphore par la présence de bandes d'absorption à 1050 et 1300 cm^{-1} . Cependant les attributions sont bien souvent douteuses. Aussi, bien qu'intéressée principalement par les absorptions situées dans l'intervalle $500-900\text{ cm}^{-1}$, nous analyserons successivement celles provenant de plusieurs substituants du phosphore dans les autres régions du spectre infrarouge.

GROUPEMENT $P-O-C$ -

De nombreuses études spectrographiques ont été réalisées sur les composés possédant un ou plusieurs groupements esters. DAASCH et SMITH (8), BELLAMY et BEECHER (41, 65, 66) ont relié le groupe $P-O-C$ à la bande intense à $1030-1050\text{ cm}^{-1}$. KETELAAR et GERSMANN (9) signalent des absorptions vers 750 cm^{-1} , $950-980\text{ cm}^{-1}$ et vers 1030 cm^{-1} quand le groupement ester est un radical alcoxyde.

Certains auteurs (8, 14, 17, 41) ont considéré le groupement $P-O-C$ en son entier et n'ont pas différencié les fréquences $P-O$ et $O-C$. Cependant bien que les vibreurs $P-O$ et $O-C$ ne soient pas isolés, les constantes de force des liaisons $P-O$ et $O-C$ sont suffisamment différentes entre elles pour permettre d'attribuer de façon conditionnelle les bandes $1000-1050$ et $720-$

800 cm^{-1} aux vibrations (P)O-C et (C)-O-P en notant que les liaisons C-O et P-O prennent part de façon prédominante aux vibrations.

Dans les composés comportant un seul groupement P-O-C on attend donc 2 vibrations de valence : $\nu_{\text{P-O}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$, par contre dans les composés comportant deux groupements esters $\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O-C} \\ \diagdown \text{O-C} \end{array}$, les deux vibrations sont nécessairement couplées, il faut attendre deux vibrations de valence P-O : $\nu_{\text{P-O sym.}}$, $\nu_{\text{P-O asym.}}$ et au moins une vibration C-O.

En plus de ces vibrations, l'analyse des spectres des composés nous amène à considérer les absorptions dues au balancement des CH_3 et aux vibrations du squelette C-C plus ou moins influencées par le groupement P-O voisin.

Vibration de valence P-O.

THOMAS et CHITTENDEN (67) affirment qu'aucune vibration due au groupement P-O-C ne se manifeste dans la région du spectre infrarouge comprise entre 650 et 1250 cm^{-1} . Cependant la vibration de valence de ce groupement P-O-C a été quelquefois attribuée (4, 17, 68, 69) à une des bandes de la région 730-800 cm^{-1} . Certains auteurs considèrent même cette absorption comme provenant de la vibration de valence symétrique $\nu_{\text{P-O}}$ (9, 10, 12, 22, 23, 70, 71), la vibration antisymétrique est le plus souvent signalée dans des régions du spectre très différentes au-dessus de 900 cm^{-1} (9, 12, 22, 69, 70).

Connue seulement pour quelques phosphates, la vibration du groupement P-O-C n'a pas été suffisamment étudiée dans les phosphonates et les thiophosphonates et n'a été l'objet d'aucun travail dans le cas des molécules dissymétriques. Ce sont surtout ces deux dernières catégories qui ont été l'objet de nos recherches.

Dans les thiophosphates, certains auteurs (9) émettent 2 hypothèses à l'égard de cette vibration : ou bien celle-ci est absente à cause de son interaction avec la vibration P(S), ou bien elle ne peut être différenciée de la vibration P-C ou P-N.

- Il est assez facile de situer l'absorption résultant de la vibration P-O(C) dans les spectres des composés qui ne comportent aucune liaison P-C ou P-N et un seul groupe ester sur le phosphore.

La règle de GORDY appliquée par KETELAAR et GERSMANN (9) au calcul de la constante de force d'une simple liaison P-O conduit à une vibration de valence $\nu_{\text{P-O}} = 750 \text{ cm}^{-1}$.

BAUDLER (68) mentionne, au voisinage de cette fréquence, pour la vibration C-O-P des composés RO P Cl_2 une raie Raman proche de 740 cm^{-1} , résultat confirmé par les mesures infrarouge et Raman de C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) qui situent la vibration P-O à 734 cm^{-1} pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{O P Cl}_2$, 777 cm^{-1} pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{O P(O) Cl}_2$ et 794 cm^{-1} pour l'homologue en P(S), et montrent ainsi l'évolution de la fréquence du vibreur P-O selon la nature des substituants du phosphore.

- Quant à nous, nous avons étudié les composés comportant plusieurs substituants esters identiques [1, 2, 142] sur l'atome de phosphore. Il apparaît au moins deux bandes entre 700 et 850 cm^{-1} . Ainsi $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P(O) Cl}$ [1] absorbe à 755 et 796 cm^{-1} (tableau 8), nous les attribuons respectivement aux vibrations de valence $\nu_{\text{P-O}}$ symétrique et $\nu_{\text{P-O}}$ antisymétrique.

Tableau 8

Fréquence de la vibration de valence ν_{P-O} dans les phosphates P-O(C)

C_2H_5O	P(O) Cl ₂	(12)	774		
C_2H_5O	P(S) Cl ₂	(12)	800		
$(C_2H_5O)_2$	P(O) Cl	[1]	POC ₂ H ₅ asym. 796	POC ₂ H ₅ sym. 755	
$(iC_3H_7O)_2$	P(O) Cl	[2]	POiC ₃ H ₇ asym. 766	POiC ₃ H ₇ sym. 734	
CH_3O, C_2H_5O	P(O) Cl	[3]	POCH ₃ : 825	POC ₂ H ₅ : 761	
CH_3O, C_3H_7O	P(O) Cl	[4]	POC ₃ H ₇ : 848	POCH ₃ : 796	C_3H_7 : 733
CH_3O, iC_3H_7O	P(O) Cl	[5]	POCH ₃ : 812	POiC ₃ H ₇ : 742	
CH_3O, C_4H_9O	P(O) Cl	[6]	POCH ₃ : 822	POC ₄ H ₉ : 857, 780	C_4H_9 : 726
C_2H_5O, C_3H_7O	P(O) Cl	[7]	POC ₃ H ₇ : 845	POC ₂ H ₅ : 776	C_3H_7 : 734
C_2H_5O, iC_3H_7O	P(O) Cl	[8]	POC ₂ H ₅ : 787	POiC ₃ H ₇ : 746	
C_2H_5O, C_4H_9O	P(O) Cl	[9]	POC ₄ H ₉ : 847, 803	POC ₂ H ₅ : 769	C_4H_9 : 727
C_3H_7O, iC_3H_7O	P(O) Cl	[10]	POC ₃ H ₇ : 842	POiC ₃ H ₇ : 757	
C_3H_7O, C_4H_9O	P(O) Cl	[11]	POC ₃ H ₇ : 790	POC ₄ H ₉ : 820, 790	C_3H_7 738, C_4H_9 727
iC_3H_7O, C_4H_9O	P(O) Cl	[12]	POC ₄ H ₉ : 841, 796	POiC ₃ H ₇ : 753	C_4H_9 : 726
$(C_2H_5O)_2$	P(S) Cl	[142]	POC ₂ H ₅ : 825, 817 (802)		
CH_3O, C_2H_5O	P(S) Cl	[143]	POCH ₃ : 832	POC ₂ H ₅ : 796	
$(C_2H_5O)_3$	P(O)	[21]	POC ₂ H ₅ : 818, 796, 740		
$(C_2H_5O)_3$	P(O)	[144]	POC ₂ H ₅ : 829, 795		

En effet nous pouvons appliquer la "règle de la moyenne" (72) à ce composé : d'après LEHMANN la fréquence de la vibration de valence d'un groupe isolé AB est approximativement égale à la moyenne des fréquences des vibrations de valence symétrique et antisymétrique, d'un groupe semblable AB₂.

La moyenne des fréquences symétrique et antisymétrique de Cl P(O) (OC₂H₅)₂ est de : $\frac{755 + 796}{2} = 775,5 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond, aux erreurs expérimentales près, à la vibration ν_{P-O} du composé C₂H₅O P(O) Cl₂ : 777 cm⁻¹ (12).

La vibration de valence antisymétrique ne peut se trouver à une plus haute fréquence car, dans ce cas, nous observerions un déplacement important de la bande P-O entre le monoester et le diester.

Notre interprétation très éloignée des nombreuses données antérieures déjà admises (8, 9, 41, 65, 66, 69, 70...) est en accord avec la publication récente de BUTCHER, DEUTERS, GERRARD, MOONEY, ROTHENBURY et WILLIS (71) sur les phosphites (RO)₂ P(O) H.

Dans les composés présentant 3 groupements esters, on observe encore entre 700 et 850 cm⁻¹ les bandes d'absorption provenant des vibrations de valence ν_{P-O} antisymétrique et ν_{P-O} symétrique (cf. tableau 8) [21, 144]. Nous nous rapprochons de l'interprétation de MORTIMER (17) qui les attribue aux vibrations antisymétrique et symétrique de tout le groupement P-O-C.

Remarquons que les esters stanneux $\begin{matrix} > \text{Sn} < \\ & \text{OR} \end{matrix}$ (73) présentent également deux bandes d'absorption très rapprochées provenant des deux vibrations symétrique et antisymétrique Sn-O(-C).

Dans les composés présentant deux groupements esters différents sur un même atome de phosphore : RO, R'O P(O) Cl [3-12, 143] nous avons attribué aux deux vibrations P-O(C), influencées par un des groupements esters, les absorptions situées au voisinage de la moyenne des fréquences symétrique et antisymétrique du diester symétrique (RO)₂ P(O) Cl, moyennes que nous avons rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 9

Fréquence de la vibration de valence P-O

P-O (-CH ₃)	805 cm ⁻¹
P-O (-C ₂ H ₅)	777 cm ⁻¹
P-O (-C ₃ H ₇)	845 cm ⁻¹
P-O (-C ₄ H ₉)	790 cm ⁻¹
P-O (-i-C ₃ H ₇)	750 cm ⁻¹

- Dans le cas des phosphonates, composés possédant les deux liaisons P-C et P-O (-C), nous situons les vibrations $\nu_{\text{P-O}}$ entre 730 et 835 cm^{-1} . Pour distinguer les différentes absorptions, nous avons comparé les spectres de composés voisins ou de composés plus simples et nous avons étudié les déplacements de fréquence.

Nous trouvons dans les chlorophosphonates $R\ P(O)\ Cl\ OR'$, $R\ P(S)\ Cl\ OR'$ (cf. tableau 10 [48-67, 147-154]) une fréquence P-O très proche de la fréquence observée dans les dichlorophosphates $R'O\ P(O)\ Cl_2$, $R'O\ P(S)\ Cl_2$ et dans les dérivés dissymétriques précédents RO , $R'O\ P(O)\ Cl$.

La comparaison des spectres des composés $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{Cl}_2$, $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{Cl OCH}_3$ [48], $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) (\text{OCH}_3)_2$ [68] (fig. 8) révèle que la fréquence de la vibration de valence P-C diminue tandis qu'il apparaît deux bandes de vibration de valence P-O dans le dérivé $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) (\text{OCH}_3)_2$ [68] (cf. tableau 11) où nous observons 3 bandes distinctes

$$\nu_{P-O \text{ asym.}} : 815 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{P-O \text{ sym.}} : 787 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{P-C}} : 715 \text{ cm}^{-1}$$

Pour les thiophosphonates $R\text{P(S)}(\text{OR}')_2$ (tableau 11), la comparaison avec les homologues en P(O) fait apparaître un déplacement vers les basses fréquences des vibrations P-O et au contraire un déplacement vers les hautes fréquences pour la vibration P-C . Il s'ensuit que les absorptions $\nu_{\text{P-C}}$ et $\nu_{\text{P-O}}$ symétriques ne sont pas en général résolues.

L'étude des spectres de $\text{CH}_3 \text{P(S) Cl}_2$, $\text{CH}_3 \text{P(S) Cl OCH}_3$ [147], $\text{CH}_3 \text{P(S) (OCH}_3)_2$ [155] montre que l'absorption de la vibration P-C de $\text{CH}_3 \text{P(S) Cl OCH}_3$ (comparée à la vibration P-O-C) augmente en intensité dans le diester. Ceci confirme la présence de la bande $\nu_{\text{P-O}}$ symétrique à cette même fréquence (fig. 9).

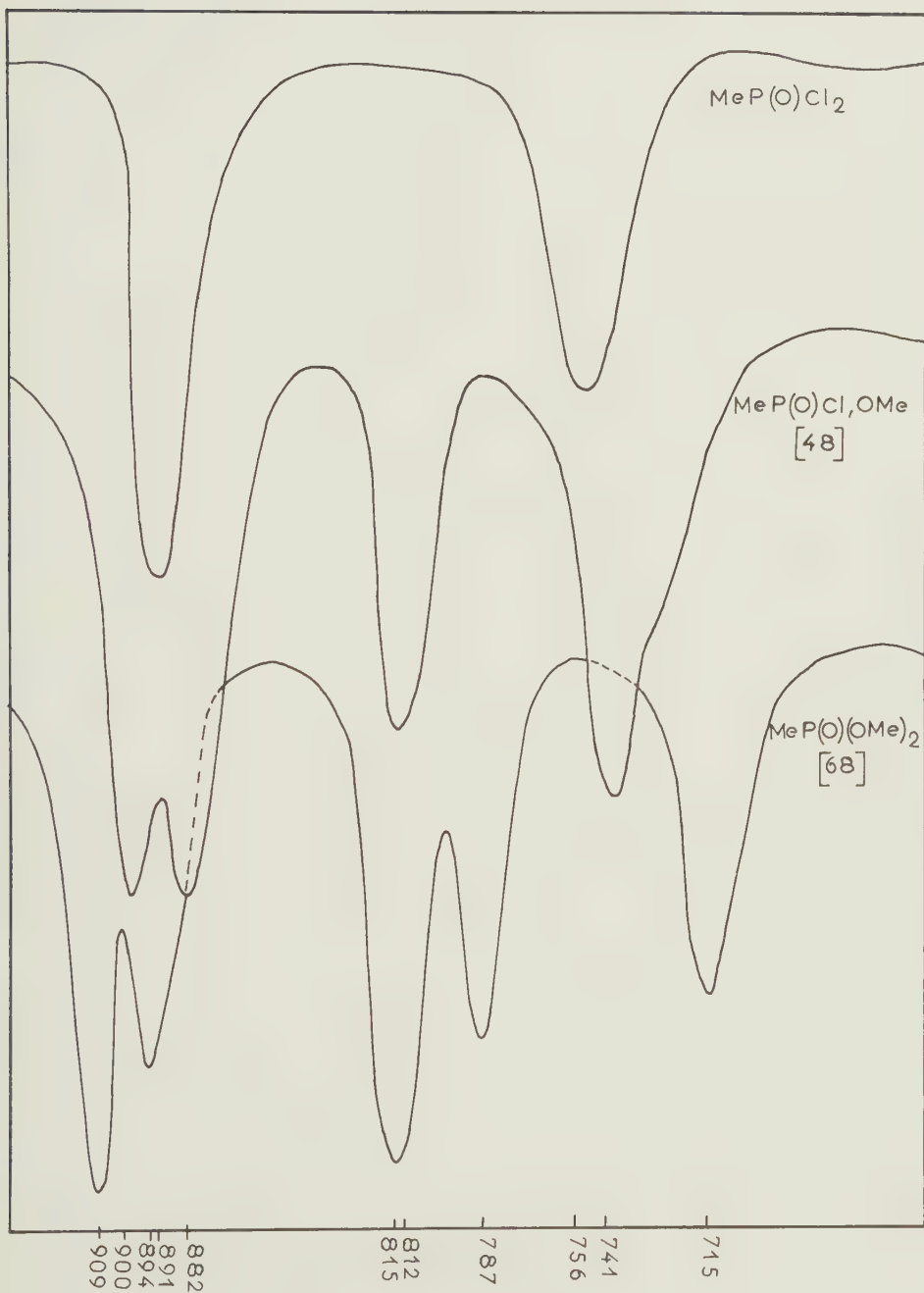


Fig. 8

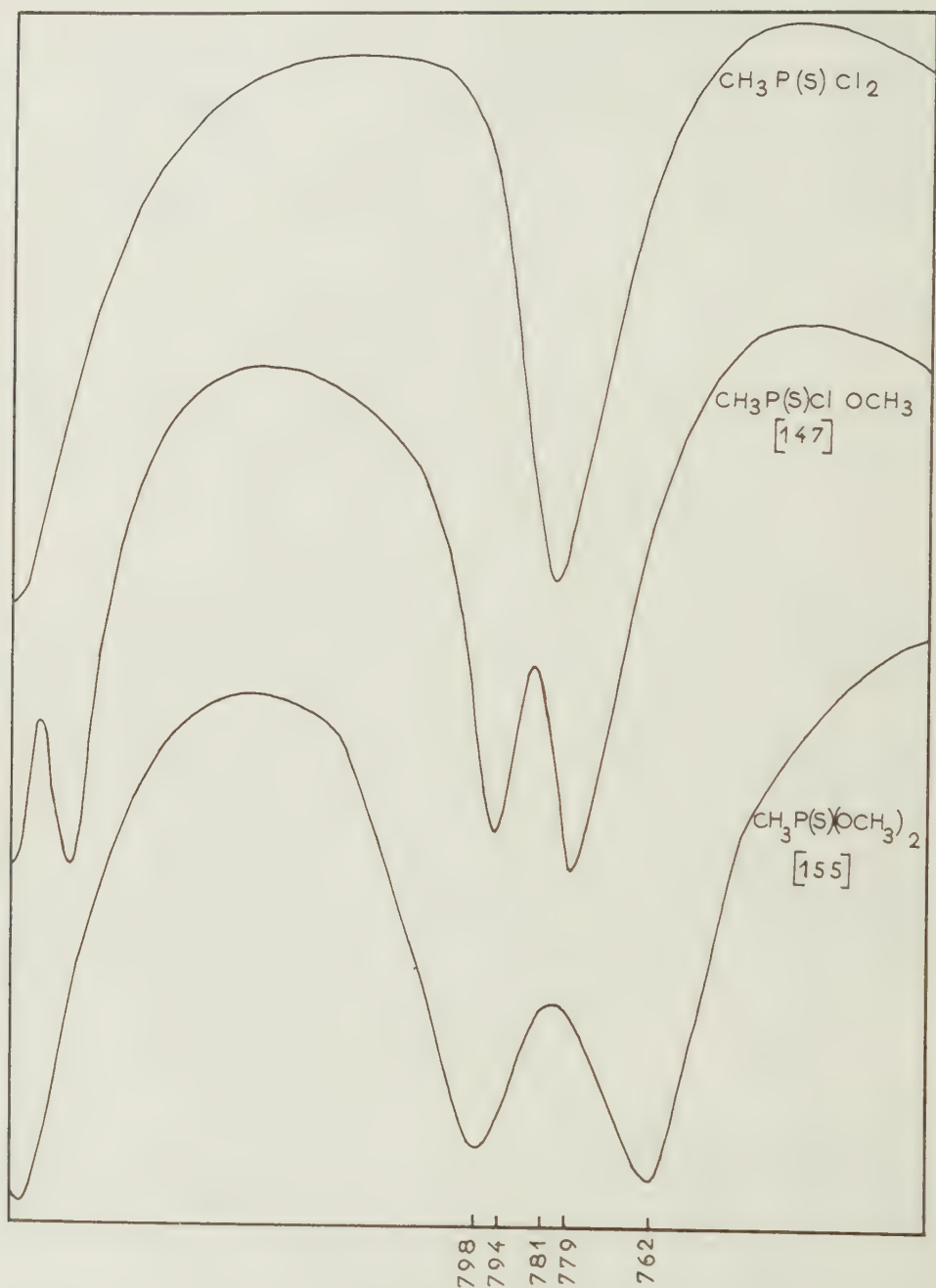


Fig. 9

Tableau 10

Fréquence des vibrations de valence PO(C), P-C,
P-Cl de chlorophosphonates

		<u>POC</u>	<u>PC</u>		<u>PS</u>	<u>P-Cl</u>
CH ₃ P(O) OCH ₃ Cl	[48]	812	741			520
OC ₂ H ₅ Cl	[49]	786	737			515
OC ₃ H ₇ Cl	[50]	840	771	C ₃ H ₇ : 724		
OiC ₃ H ₇ Cl	[51]	775	725			
OC ₄ H ₉ Cl	[52]	(826), 794	761	C ₄ H ₉ : 716		
OiC ₄ H ₉ Cl	[53]	807	773			
C ₂ H ₅ P(O) OC ₃ H ₇ Cl	[56]	841	738 à 752	C ₃ H ₇ : 723		
OiC ₃ H ₇ Cl	[57]	771, 750	732, 709			
OC ₄ H ₉ Cl	[58]	838, 798	747, 736	C ₄ H ₉ : 726		
OiC ₄ H ₉ Cl	[59]	850, 827	745, 724			
iC ₃ H ₇ P(O) OCH ₃ Cl	[60]	805	689			
OC ₂ H ₅ Cl	[61]	775	685			
OiC ₄ H ₉ Cl	[62]	810	710			
cyclo C ₅ H ₉ P(O) OiC ₃ H ₇ Cl	[63]	752	710			
cyclo C ₆ H ₁₁ P(O) OCH ₃ Cl	[64]	794	752, 729			
OC ₂ H ₅ Cl	[65]	775	752, 725			
OiC ₃ H ₇ Cl	[66]	753	744, 723			
OC ₄ H ₉ Cl	[67]	787	753, 725			
CH ₃ P(S) OCH ₃ Cl	[147]	794	779		630	468
OC ₂ H ₅ Cl	[148]	790	765		631	476
OC ₃ H ₇ Cl	[149]	825	790	734	635	478
OC ₄ H ₉ Cl	[150]	816, 794	794	731	639	467
C ₂ H ₅ P(S) OCH ₃ Cl	[151]	810	770, 750		636, 618	505, 462
OC ₂ H ₅ Cl	[152]	805	775, 745		633	
OC ₃ H ₇ Cl	[153]	843	775, 749	730	645, 621	510, 478
C ₆ H ₅ P(S) OiC ₃ H ₇ Cl	[154]	775	744	C ₆ H ₅ : 687	653	

La moyenne des fréquences P-O des diesters est ici encore voisine de la vibration P-O caractéristique d'un groupement ester. Ceci confirme l'existence des deux vibrations P-O-(C) dans le domaine 700-850 cm⁻¹, qui avait été suggérée par GILLIS, HORWOOD et WHITE (10) dans l'étude du composé C₂H₅ P(O) (OC₂H₅)₂.

Tableau 11

Fréquences des vibrations de valence P-O(C), PC,
P(S) de quelques phosphonates

		P-O(C)	PC	C ₄ H ₉ , C ₃ H ₇ , C ₆ H ₅	PS	OCH ₂ -C ₆ H ₅
CH ₃ P(O) (OCH ₃) ₂	[68]	815	787	715		
(OC ₂ H ₅) ₂	[69]	799	768	706		
(OC ₄ H ₉) ₂	[70]	819	806	753	726	
(OCH ₃ , OiC ₃ H ₇)	[74]	807	757	713		
		(POCH ₃)	(POiC ₃ H ₇)			
C ₂ H ₅ P(O) (OC ₂ H ₅) ₂	[78]	792	781	743, 695		
(OiC ₃ H ₇) ₂	[79]	780	739	739, 703		
(OC ₄ H ₉) ₂	[80]	835	797	741, 700	700	
cyclo C ₃ H ₇ P(O) (OCH ₃) ₂	[81]	815	766			
(Oi-C ₃ H ₇) ₂	[82]	767	740	710		
(OC ₄ H ₉) ₂	[83]	832	798	731	731	
cyclo C ₆ H ₁₁ P(O) (OCH ₃) ₂	[84]	814	774	743, 715		
(OC ₂ H ₅) ₂	[85]	788	773	739, 716		
(OiC ₃ H ₇) ₂	[86]	777	765	737, 720		
(OC ₄ H ₉) ₂	[87]	834	797	750, 731	731	
OCH ₃ , Oi-C ₃ H ₇	[88]	794	767	738, 718		
		(POCH ₃)	(POiC ₃ H ₇)			
CH ₃ P(S) (OCH ₃) ₂	[155]	798	762	762	607, 591	
(OC ₂ H ₅) ₂	[156]	799	752	752	604	
(OC ₃ H ₇) ₂	[157]	820	789	789	733	610
(OiC ₃ H ₇) ₂	[158]	794	750	750		605
(OC ₄ H ₉) ₂	[159]	812, 795	778	778	726	612
(OCH ₂ C ₆ H ₅) ₂	[160]	803, 781	735	735	697	677, 625 589, 568
OCH ₃ , OiC ₃ H ₇	[161]	799 (POCH ₃) 764 (POiC ₃ H ₇)	746			613, 599
OCH ₃ , OCH ₂ C ₆ H ₅	[162]	794 " 769 (POCH ₂ C ₆ H ₅)	741	697	613	573
OC ₄ H ₉ , OCH ₂ C ₆ H ₅	[163]	799 (POC ₄ H ₉) 777 "	734	734, 694	617	575
C ₂ H ₅ P(S) (OC ₂ H ₅) ₂	[164]	805	798	752, 721		608, 592
cyclo C ₃ H ₇ P(S) (OCH ₃) ₂	[166]	811	785	737	627	
cyclo C ₆ H ₁₁ P(S) (OCH ₃) ₂	[167]	826	781	781, 755		633, 616

Une dernière preuve de cette position des bandes P-O(C) repose sur la comparaison des esters et des thioesters. Les spectres qui sont complexes dans l'intervalle 730-850 cm⁻¹ pour les diesters, peuvent être interprétés si l'on remplace dans la molécule le groupement OR par un radical SR (qui absorbe à plus basse fréquence). A titre d'exemple, nous discuterons le spectre du composé CH₃ P(S) (OC₄H₉)₂ [159] (tableau 11) : on distingue dans le massif d'absorption 3 bandes fortes à 812 cm⁻¹, 795 cm⁻¹ et 778 cm⁻¹, au contraire le spectre du thioester CH₃ P(O) (SC₄H₉)₂ [108] (tableau 12) présente dans cette région une seule raie intense due à la vibration ν_{P-C} . Les 3 fréquences distinctes du composé [159] semblent donc attribuables aux 3 vibrations fondamentales, respectivement $\nu_{P-O \text{ asym}}$, $\nu_{P-O \text{ sym}}$, ν_{P-C} .

De même, dans le spectre infrarouge de $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) (\text{SCH}_3)_2$ [106] (tableau 12) on observe une bande forte $\nu_{\text{P-C}}$ à 741 cm^{-1} alors que celui de l'ester $\text{CH}_3 \text{P}(\text{S}) (\text{OCH}_3)_2$ [155] présente une bande forte à 798 cm^{-1} $\nu_{\text{P-O}}$ antisymétrique, et une absorption très intense à 762 cm^{-1} que nous faisons correspondre à $\nu_{\text{P-O}}$ symétrique qui coïncide avec $\nu_{\text{P-C}}$.

Notons dans ces spectres une augmentation de la fréquence de la vibration fondamentale $\nu_{\text{P-C}}$ en passant des composés phosphorylés aux composés thiophosphorés ($\text{P}(\text{S})$), comme nous le verrons plus loin (page 74).

Pour les amidophosphonates où les liaisons P-C , P-O-(C) , P-N sont présentes, les absorptions correspondantes peuvent se chevaucher comme dans les phosphonates. La comparaison avec les spectres de composés voisins permet souvent de faire une attribution détaillée (tableau 13). Dans le cas de pyrrolidinophosphonates nous n'avons pu identifier l'absorption $\nu_{\text{P-O}}$ qu'après l'établissement de la vibration P-N .

Nous avons ainsi attribué les bandes d'absorption P-O (C) à tous nos composés. Il en résulte que :

- Contrairement aux études importantes de BELLAMY et BEECHER (41, 65, 66), KETELAAR et GERSMANN (9) BERGMANN, LITTAUER et PINCHAS (74), MAARSEN, SMIT et MATZE (70), THOMAS et CHITTENDEN (67) qui signalent la vibration de valence P-O antisymétrique (du groupement P-O-C tout entier) soit à 1180 cm^{-1} , soit à 1030 ou même 980 cm^{-1} , nous trouvons l'absorption de la vibration de valence antisymétrique $\nu_{\text{P-O}}$ à 730 - 850 cm^{-1} à une fréquence généralement plus élevée ou au moins égale aux fréquences des absorptions dues à P-C , P-N et P-(S) .

- La vibration symétrique est toujours très voisine de la vibration antisymétrique mais parfois confondue avec la vibration P-C .

- Dans le cas des esters non symétriques, nous trouvons la vibration de valence $\nu_{\text{P-O}}$ à une fréquence déterminée par la moyenne des fréquences des vibrations P-O symétrique et antisymétrique des diesters correspondants.

- Les vibrations de valence P-O sont sensibles aux changements dans l'environnement de l'atome de phosphore.

Déjà démontré par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) dans les dichlorophosphates, nous retrouvons cet effet sur les vibrations des diesters. Ainsi il existe une différence importante entre les fréquences P-O des composés possédant un groupe P(O) , P(S) ou P(Se) .

$\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) (\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	[70]	P-O asym.	819	$\text{P-O sym} : 806$
(S)	[159]		795	780
(Se)	[22]		790	760
$\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) (\text{OCH}_3)_2$	[68]	P-O asym	815	P-O sym. 787
(S)	[155]		798	762
$\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{Cl, OCH}_3$	[48]	P-O	812	
(S)	[147]		794	

Tableau 12

Fréquence des vibrations de valence P-C, P-O(C), P(S), P-S(C) de composés comportant un groupement SR

	P-O(C)	P-N	P-C	C ₆ H ₅ , ou C ₃ H ₇ , ou C ₄ H ₉	P(S)	(P)-S-C	P-S(C)	P-Cl	autre vibra- tion	OCH ₂ C ₆ H ₅ SCH ₂ C ₆ H ₅
CH ₃ P(O) OCH ₃ , SCH ₃	92		735			699	524		464	
CH ₃ P(O) OC ₂ H ₅ , SC ₂ H ₅	93		740			649	526		462	
CH ₃ P(O) OC ₄ H ₉ , SC ₄ H ₉	94 (806), 781		753	719		645	540		442	
CH ₃ P(O) OC ₄ H ₉ , SCH ₂ C ₆ H ₅	95		758	702 676		676	530		442	569
CH ₃ P(O) OCH ₂ C ₆ H ₅ , SC ₄ H ₉	96		729	692		636	522		464	587
CH ₃ P(O) OCH ₃ , SCH ₂ C ₆ H ₅	97		736	700		675	524		464	568
CH ₃ P(O) OCH ₂ C ₆ H ₅ , SCH ₃	98		731	697		697	524		442	585
CH ₃ P(O) (SCH ₃) ₂	106		741			697	543, 533		480, 461	
CH ₃ P(O) (SC ₂ H ₅) ₂	107		740			648	549, 535		480, 470	
CH ₃ P(O) (SC ₄ H ₉) ₂	108		736			639	537		482, 463	
CH ₃ P(O) (SC ₆ H ₅) ₂	109		745	697		687	542, 526		483, 463	
CH ₃ P(S) OC ₄ H ₉ , SC ₄ H ₉	181 800, 774		774	722	630		515			
CH ₃ P(S) OC ₃ H ₇ , SC ₄ H ₉	182 836		768, 736	736	647, 623		517			
CH ₃ P(S) Cl, SC ₄ H ₉	197		766	720	651		532	505	433	
C ₂ H ₅ P(S) Cl, SC ₄ H ₉	198		763, 730	730	667, 633		521	521	439	
CH ₃ P(S) N(C ₂ H ₅) ₂ , SC ₄ H ₉	195	784, 676	756		610		497			
C ₂ H ₅ P(S) N(C ₂ H ₅) ₂ , SC ₄ H ₉	196	778, 677	755, 719		595, 613		508			
(cyclo C ₆ H ₁₁) ₂ P(S) SCH ₃	204		752, 735		(658), 642	700	516, 481			

Tableau 13

Fréquences caractéristiques de quelques amidophosphonates

		POC	PC	PN	PS	C ₃ H ₇ , et C ₄ H ₉
CH ₃ O, N(CH ₃) ₂ P(O) Cl	40	817		688-723		
C ₂ H ₅ O	41	786		715		736
C ₄ H ₉ O	42	840, 795		715		
iC ₄ H ₉ O	43	854		719		
CH ₃ O, N(C ₂ H ₅) ₂ P(O) Cl	44	807		787*, 691		
C ₂ H ₅ O	45	780		794*, 692		739
C ₃ H ₇ O	46	839		790*, 691		730
C ₄ H ₉ O	47	834		788*, 692		
N(CH ₃) ₂ P(O) (OCH ₃) ₂	27	825 (asym), 805 sym		692		736
N(CH ₃) ₂ P(O) OCH ₃ , OC ₄ H ₉	28	847 POC ₄ H ₉ , 824 POCH ₃		696		732
N(CH ₂) ₄ P(O) OCH ₃ , OC ₃ H ₇	29	849 POC ₃ H ₇ , 801 POCH ₃		759		735
N(CH ₂) ₅ P(O) OCH ₃ , OC ₄ H ₉	30	852, 810 POC ₄ H ₉ , 793 POCH ₃		691		
N(CH ₂) ₄ O P(O) (OC ₂ H ₅) ₂	31	794 asym., 776 sym.		694		
N(CH ₂) ₄ O P(O) OC ₂ H ₅ , OC ₄ H ₉	32	843, 816 POC ₄ H ₉ , 779 POC ₂ H ₅		694		
N(CH ₃) ₂ P(S) (OCH ₃) ₂	145	825 asym., 809 sym.		748	590	
N(CH ₂) ₄ P(S) (OCH ₃) ₂	146	817 asym., 800 sym.		770	647	
N(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₅ P(O) OC ₄ H ₉	36	835		PN(C ₂ H ₅) ₂ 789*, 670 PN(CH ₂) ₅ 718		
N(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₄ O P(O) OC ₂ H ₅	37	775		PN(C ₂ H ₅) ₂ 789*, 676 PN(CH ₂) ₄ O 720		
CH ₃ P(O) OiC ₃ H ₇ , N(C ₂ H ₅) ₂	91	769	740	790*, 653		
CH ₃ P(O) OC ₄ H ₉ , N(C ₂ H ₅) ₂	90	(808), 788	766	788*, 652		
CH ₃ P(S) OCH ₃ , N(C ₂ H ₅) ₂	169	772	752	772*, 687	586	
CH ₃ P(S) OC ₃ H ₇ , N(C ₂ H ₅) ₂	170	820	773	687	595	
C ₂ H ₅ P(S) OCH ₃ , N(C ₂ H ₅) ₂	171	781	751, 733	781*, 693, 679	577	
CH ₂ =CH-CH ₂ P(S) OC ₂ H ₅ , N(C ₂ H ₅) ₂	172	781	755	781*, 697	623, 610	

* Cette fréquence provient du groupement PN(C₂H₅)₂ entier.

Vibration de valence C-O.

Les études spectrographiques infrarouges (et Raman) réalisées sur les composés phosphorés comportant un groupement ester indiquent la présence d'une forte bande d'absorption (ou raie) vers $1\,030\text{ cm}^{-1}$, attribuée à la présence du groupement P-O-C.

Nous observons dans tous nos composés cette absorption, généralement la plus intense du spectre, entre 980 et $1\,050\text{ cm}^{-1}$.

Située à $1\,045\text{ cm}^{-1}$ dans les esters méthyliques (Ex. 40, 44, 48, 68, etc.) à $1\,030$ pour les esters éthyliques (Ex. 1, 41, 45, 49, 69, etc.) la fréquence s'abaisse dans les esters de plus haut poids moléculaire : OC_3H_7 , $\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7$, l'absorption est large et souvent complexe [2, 51, 52 ...].

Si on étudie cette absorption, on constate que la bande n'est pratiquement pas modifiée si l'on fait varier l'environnement électronique du phosphore, sa position reste constante dans les composés à phosphore trilié ou tétralié, dans les composés thiono et dans les homologues oxo (par exemple : $\text{C}_2\text{H}_5\text{O P Cl}_2$ absorbe à $1\,010\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O P(O) Cl}_2$ à $1\,020\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O P(S) Cl}_2$ à $1\,016\text{ cm}^{-1}$) (12) et quels que soient les différents substituants du phosphore : $\text{C}_2\text{H}_5\text{O P(O) Cl}_2$ absorbe à $1\,020$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P(O) Cl}$ à $1\,027$ [1] et $\text{CH}_3 \text{P(O) (OC}_2\text{H}_5)_2$ à $1\,028$ [69].

Par contre il y a modification de la fréquence suivant le radical alcoyle lié à l'oxygène.

Nous retrouvons le résultat obtenu par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) : la fréquence dépend de la classe de l'atome de carbone lié à l'oxygène, elle varie si ce carbone est primaire, secondaire ou tertiaire.

Puisque cette absorption est située dans la région des vibrations C-O-C, qu'elle se différencie selon la nature du radical carboné et montre une grande sensibilité aux variations de la constante de force de la partie organique de la molécule, nous l'attribuons, après de nombreux auteurs (10, 12, 22, 50, 68, 70) à la vibration de valence $\nu_{\text{C-O}}$.

L'interprétation de THOMAS et CHITTENDEN (67) qui font correspondre cette absorption à une vibration de valence P-O nous paraît donc erronée. Comme nous l'avons vu, on doit attendre pour la vibration de valence P-O une fréquence plus basse dans le domaine des liaisons P-O-P et sensible à l'environnement du phosphore.

Vibration de balancement du CH_3 .

Comme l'ont noté DAASCH et SMITH (1), le groupement méthoxyle directement lié au phosphore se manifeste dans le spectre infrarouge par la présence d'une bande d'absorption aigüe et de moyenne intensité à $1\,170$ - $1\,190\text{ cm}^{-1}$.

De même le groupement P-O- C_2H_5 se caractérise par une bande de même intensité à $1\,140$ - $1\,170\text{ cm}^{-1}$ (1, 3).

Nous avons observé dans tous les spectres d'esters phosphorés ces bandes étroites et bien dessinées dans la région de $1\,100$ - $1\,200\text{ cm}^{-1}$. Pour les esters supérieurs au groupement éthyle : propyle, butyle, isopropyle, isobutyle, l'absorption est en général multiple et l'intensité relativement faible (Ex. 2, 51, 52...). La fréquence et l'intensité du maximum d'absorption diminuent avec l'augmentation de la chaîne carbonée, et ne dépendent que du groupement alcoyle ; pour un groupement OR déterminé, elles restent pratiquement constantes quelque soit l'environnement de l'atome de phosphore.

Ces dernières absorptions ont été diversement interprétées. QUINCHON, LE SECH, GRYSKIEWIEZ-TROCHIMOWSKI (22) les attribuent à la vibration P-O antisymétrique des méthane phosphonates $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) (\text{OR})_2$, THOMAS et CHITTENDEN (67) par contre considèrent cette absorption comme provenant de la partie C-O de l'ester. Nous ne pouvons admettre leurs conclusions. En effet, il apparaît d'abord difficile de considérer la vibration P-O dans un domaine de fréquence supérieur et voisin de la vibration C-O. Les atomes de C et de P sont suffisamment différents, leurs masses et leurs environnements électroniques permettent de prévoir, de façon logique, la vibration de valence P-O antisymétrique dans une région inférieure à $1\,000\text{--}1\,100\text{ cm}^{-1}$, domaine où absorbent en infrarouge les liaisons C-O.

De plus l'effet hypochrome observé dans les groupements alcoyles à nombre de carbones élevé montre qu'il ne peut s'agir d'une vibration de valence C-O qui se caractérise en général par une absorption plus intense.

Nous avons attribué cette absorption à la vibration de balancement du CH_3 (rocking) dont l'intensité est accrue par la présence du groupement polaire P-O. L'éloignement des groupements $-\text{CH}_3$ et P-O dans les esters comportant les radicaux propyle et butyle permet d'expliquer la diminution d'intensité observée. Ce point de vue se trouve renforcé par la présence aux mêmes fréquences d'une raie identique dans les esters siliciés (75) et les esters carboxyliques R COOCH_3 (76) également attribuée au rocking CH_3 ($\rho\text{-CH}_3$).

Vibration de la liaison C-C.

Enfin les esters phosphorés présentent des vibrations propres à la liaison $(\text{CH}_2) - (\text{CH}_3)$. KATRITZKY et COATS (77) situent la vibration de valence du groupement OC_2H_5 , $\nu_{\text{C-C}}$ à 920 cm^{-1} . Cependant beaucoup d'auteurs parmi lesquels BELLAMY et BEECHER (41, 65, 66), KETELAAR et GERSMANN (9), BERGMANN, LITTAUER et PINCHAS (74) et MAARSEN, SMIT et MATZE (70) etc. ont attribué l'absorption voisine de 980 cm^{-1} à la vibration de valence P-O-C (ou P-O antisymétrique).

Nous avons étudié cette région du spectre infrarouge dans un grand nombre de composés. Nous n'observons aucune absorption dans le groupe des esters méthyliques (ceci nous permettra de mettre en doute leurs interprétations (9, 41, 65, 66, 70, 74)). Par contre l'absorption est intense dans les esters comportant les groupements P-O- C_2H_5 et P-O- C_4H_9 . Pour les groupements tels que propyle, isopropyle, isobutyle, benzyle, allyle..., la bande est en général beaucoup plus faible, elle dégénère fréquemment pour donner une structure complexe et souvent même ne peut être détectée.

Il convient enfin de souligner la stabilité de position de cette vibration lors du remplacement dans les molécules phosphorées d'un atome d'oxygène par un atome de soufre, puis de sélénium ; par exemple :

	$\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) (\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ [70]	absorbe à 976 cm^{-1}
	$\text{CH}_3 \text{P}(\text{S}) (\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ [59]	à 980 cm^{-1}
et	$\text{CH}_3 \text{P}(\text{Se}) (\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ [22]	à 978 cm^{-1}

L'interprétation suivant laquelle la bande d'absorption à 980 cm^{-1} représente la vibration $\nu_{\text{P-O}}$ antisymétrique ne tient pas compte de la sensibilité à l'environnement de l'atome de phosphore ni de sa dépendance à l'égard du radical alkyle, nous pouvons donc la considérer comme erronée. La région

880-980 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons C-C dont l'intensité peut être rehaussée par le voisinage d'un groupement polaire, nous admettrons avec GILLIS, HORWOOD et WHITE (10) et CHITTENDEN (67) que cette absorption correspond à la vibration de la liaison C-C qui entre probablement en résonance avec P-O et O-C.

Ainsi l'analyse des fréquences d'absorption du groupement ester P-O-C met en évidence :

- D'une part, quand on a un diester, deux vibrations P-O (C) au voisinage l'une de l'autre entre 730 et 850 cm^{-1} , stables dans les spectres de composés présentant un même environnement autour de l'atome de phosphore. Ces deux vibrations sont dues principalement au vibreur P-O : l'absorption est située dans la zone des vibrations P-O (calcul de P-O suivant la règle de GORDY) et change avec l'environnement de l'atome de phosphore. Elles sont donc sensibles aux changements de structure de la molécule et en particulier aux variations de l'angle des groupements R-O autour de P(O) ou P(S).

- D'autre part une vibration C-O (P) à 980-1 050 cm^{-1} intense qui, tout comme les vibrations C-O (C), se différencie selon la nature du radical R lié à l'oxygène et montrent une grande sensibilité aux variations de la constante de force de la partie organique de la molécule.

- Nous constatons de plus une augmentation d'intensité des vibrations de déformation du CH_3 de l'ester : vibration de balancement à 1 100-1 180 cm^{-1} et des vibrations de valence C-C, en général faibles, à 880-980 cm^{-1} dues à la présence de groupements polaires voisins.

GROUPEMENT P-N $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ -

L'étude des vibreurs P-N $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ est particulièrement délicate. Peu de corrélations existent sur ces groupements et les attributions sont bien souvent douteuses et divergentes. Ainsi la vibration de valence $\nu_{\text{C-N(P)}}$ est successivement attribuée aux absorptions situées soit à 1 180 (78), 1 060 (79, 80) et 990 cm^{-1} (81). Quant à la vibration P-N, elle est souvent annoncée à 1 000 cm^{-1} , HOLMSTEDT et LARSSON (81, 87) citent sa fréquence vers 702-730 cm^{-1} . MAARSEN, SMITH et MATZE (70) la situent à 695 cm^{-1} . THOMAS (47) de son côté pense qu'il faut être prudent dans l'attribution de cette fréquence.

Devant la divergence de ces résultats, BELLAMY (7) en est arrivé à la conclusion que la fréquence de la vibration P-N pouvait être susceptible de déplacements de fréquence considérables et que dans un certain nombre de cas il ne pouvait être possible d'identifier la bande d'absorption correspondante. Ceci a été aussi admis par MAARSEN, SMIT et MATZE (70) qui l'expliquent par la présence simultanée des autres absorptions P-C, P-O-C, P(S) etc..

Il est bien difficile d'envisager les vibreurs P-N et N-C séparément. On doit considérer l'ensemble couplé P-N $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{smallmatrix}$. Toutefois à partir des considérations d'électronégativité et de masse, on peut penser, comme Mc IVOR

et HUBLEY (50), que les vibrations de $\text{P-N} \begin{smallmatrix} < \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ seront très près de P-O-C . Les absorptions dues à P-N-C seront sans doute très voisines de celles dues à P-O-C .

L'analyse successive des différentes régions du spectre où nous trouvons les vibrations P-O-C , la comparaison de nombreux spectres d'amidophosphates ou phosphonates et les essais effectués par HARVEY et MAYHOOD (78) et MATHIS (80) pour trouver les fréquences caractéristiques des groupements $\text{P-N} (\text{CH}_3)_2$ et $\text{P-N} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en l'absence d'absorption spécifique des groupements P-N et N-C , nous ont permis de faire les observations suivantes.

Vibration de valence $\text{P-N} \left(\begin{smallmatrix} < \\ \text{C} \end{smallmatrix} \right)$.

Le calcul de la vibration de valence P-N effectué à partir de la relation de GORDY par CORBRIDGE (42) donne pour cette vibration une fréquence se produisant dans la région de $750\text{-}680\text{ cm}^{-1}$.

Dans tous les composés amidophosphorés étudiés, nous trouvons une absorption pouvant correspondre à cette vibration (tableau 13 et 14), mais les limites données par CORBRIDGE (42) doivent être élargies : $(676\text{-}776\text{ cm}^{-1})$.

En effet, tous les composés possédant un même environnement autour de l'atome de phosphore et présentant un même radical amide présentent des absorptions qui se correspondent d'un composé à un autre (écart inférieur à 10 cm^{-1}).

Exemple :

C_2H_5	O	P(O)	Cl	$\text{N(CH}_3)_2$	[41]	715 cm^{-1}
C_4H_9	O	P(O)	Cl	$\text{N(CH}_3)_2$	[42]	715 cm^{-1}
$i\text{C}_4\text{H}_9$	O	P(O)	Cl	$\text{N(CH}_3)_2$	[43]	719 cm^{-1}
CH_3		P(S)	OCH_3	$\text{N(CH}_2)_4$	[173]	754 cm^{-1}
C_2H_5		P(S)	OCH_3	$\text{N(CH}_2)_4$	[174]	764
$i\text{C}_3\text{H}_7$		P(S)	OCH_3	$\text{N(CH}_2)_4$	[175]	754
cyclo- C_5H_9		P(S)	OCH_3	$\text{N(CH}_2)_4$	[176]	760
cyclo- C_6H_{11}		P(S)	OCH_3	$\text{N(CH}_2)_4$	[177]	763

Cette absorption est soumise à une importante variation quand on change les substituants sur l'atome d'azote.

CH_3	P(S)	OCH_3	$\text{N(C}_2\text{H}_5)_2$	[169]	687 cm^{-1}
CH_3	P(S)	OCH_3	$\text{N(CH}_2)_4$	[173]	754 cm^{-1}
CH_3	P(S)	OCH_3	$\text{N(CH}_2)_4\text{O}$	[178]	702 cm^{-1}

De même la fréquence de cette absorption varie considérablement lorsqu'on transforme l'environnement de l'atome de phosphore.

Nous constatons en particulier une augmentation de la fréquence P-N lorsqu'on remplace l'oxygène par un soufre dans les composés XY P(O) NR_2 , élévation de fréquence qui peut atteindre plus de 40 cm^{-1} (12).

Tableau 14

Fréquences caractéristiques de quelques amidophosphates

		PC	P-N	P(S)	P-Cl ou P S C	autre vibration P-N(C ₂ H ₅) ₂ ou P-N(CH ₂) ₄ O
N(CH ₃) ₂ , N(C ₂ H ₅) ₂ P(O) Cl	33		PN(CH ₃) ₂ : 733 PN(C ₂ H ₅) ₂ , 663			790
N(CH ₃) ₂ , N(CH ₂) ₄ O P(O) Cl	34		PN(CH ₃) ₂ : 741 PN(CH ₂) ₄ O : 688			
N(C ₂ H ₅) ₂ , N(CH ₂) ₄ P(O) Cl	35		P-N(C ₂ H ₅) ₂ : 686 PN(CH ₂) ₄ : 755			792
N(CH ₃) ₂ , N(C ₂ H ₅) ₂ , N(CH ₂) ₄ P(O)	38		PN(C ₂ H ₅) ₂ : 661 PN(CH ₃) ₂ : 722 PN(CH ₂) ₄ : 760			790
N(CH ₃) ₂ , N(C ₂ H ₅) ₂ , N(CH ₂) ₄ O P(O)	39		PN(C ₂ H ₅) ₂ : 655 PN(CH ₃) ₂ : 730 PN(CH ₂) ₄ O : 712			790
C ₂ H ₅ P(O) Cl N(CH ₃) ₂	99	772, 751	681, 654			
iC ₃ H ₇ P(O) Cl N(CH ₃) ₂	100	735	658			
cyclo C ₆ H ₁₁ P(O) Cl N(CH ₃) ₂	101	759, 725	704			792
CH ₃ P(O) Cl N(C ₂ H ₅) ₂	102	766	656			792
iC ₃ H ₇ P(O) Cl N(C ₂ H ₅) ₂	103	710	654			792
C ₂ H ₅ P(O) Cl N(CH ₂) ₄	104	773, 747	747, 707			
CH ₃ P(O) [N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	105	758	682			787
CH ₃ P(S) Cl N(C ₂ H ₅) ₂	183	769	697	608	443	781
C ₂ H ₅ P(S) Cl N(C ₂ H ₅) ₂	192	763, 735	696, 686	598	455, 415	781
CH ₃ P(S) SC ₄ H ₉ N(C ₂ H ₅) ₂	195	756	676	610	497	784
C ₂ H ₅ P(S) SC ₄ H ₉ N(C ₂ H ₅) ₂	196	755, 719	677	595, (613)	508	778
CH ₃ P(S) Cl N(CH ₂) ₄	184	752	776	641	483	
C ₂ H ₅ P(S) Cl N(CH ₂) ₄	185	756, 723	769	629	515 à 493	
iC ₃ H ₇ P(S) Cl N(CH ₂) ₄	186	730	758	613	513, 481	
cyclo C ₅ H ₉ P(S) Cl N(CH ₂) ₄	187	771, 746	768	648		
cyclo C ₆ H ₁₁ P(S) Cl N(CH ₂) ₄	188	766, 697	766	648	502, 471	
CH ₃ P(S) Cl N(CH ₂) ₄ O	189	771	700	630		571
C ₂ H ₅ P(S) Cl N(CH ₂) ₄ O	190	762, 741	715, 703	631, 613		573
CH ₃ P(S) N(C ₂ H ₅) ₂ , N(CH ₂) ₄	194	755	PN(C ₂ H ₅) ₂ , 681 PN(CH ₂) ₄ , 755	610		786

$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{ClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [102] 656 cm^{-1} $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{ClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [184] $697\text{ cm}^{-1}; 41\text{ cm}^{-1}$
 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [90] 652 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{OC}_3\text{H}_7$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [170] $687\text{ cm}^{-1}; 35$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{ClN}(\text{CH}_2)_4$ [104] $747, 707\text{ cm}^{-1}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{ClN}(\text{CH}_2)_4$ [185] 769 cm^{-1}

Lorsqu'on fait varier les autres substituants du phosphore, la fréquence de la vibration de valence P-N se déplace assez sensiblement, toutefois le changement de la fréquence est moins important que précédemment (tableau 15).

Tableau 15

Evolution de la fréquence $\nu_{\text{P-N}}$ avec les substituants du phosphore

$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4$	[173]	754 cm^{-1}
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{ClN}(\text{CH}_2)_4$	[184]	776
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[90]	652
$\text{ClP}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[47]	692
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{ClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[183]	697
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{OCH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[169]	687
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{OC}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[170]	687
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[194]	681
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{SC}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[195]	676

Le tableau précédent montre une variation de la fréquence P-N suivant la séquence

$$\text{Cl} > \text{OR} > \text{NR}_2 > \text{SR}.$$

Nous situons donc l'absorption de nos composés en moyenne à :

	P(O)	P(S)
P-N $(\text{CH}_3)_2$	722 cm^{-1}	760 cm^{-1}
P-N $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	673	687
P-N $(\text{CH}_2)_4$	757	766
P-N $(\text{CH}_2)_5$	710	743
P-N $(\text{CH}_2)_4\text{O}$	700	707

Vibration de valence $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{smallmatrix}$.

Tous les auteurs s'accordent à situer la fréquence de valence de l'oscillateur $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{smallmatrix}$ dans la région $900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, région où l'on observe beaucoup d'absorptions. C'est pourquoi son attribution exacte est très discutée.

Signalons en premier les différentes données concernant ce groupement, données qui sont aussi variées et aussi différentes que pour le groupement P-O-C.

HOLMSTEDT et LARSSON (81), tout d'abord, pensent que la vibration C-N se traduit par une absorption à $989-1006\text{ cm}^{-1}$. MAARSEN, SMIT et MATZE (70), par contre, la situent à $1014-1028\text{ cm}^{-1}$. Cette interprétation n'est pas éloignée de celle de BURG et SARKIS (82) qui, récemment, placent la vibration de valence C-N à 1079 cm^{-1} . Cependant le groupement $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$ est signalé par MAIER (83), MATHIS et ROUSSEL (80) aux 2 régions de fréquence : $1055-1075\text{ cm}^{-1}$ et $1150-1195\text{ cm}^{-1}$.

En outre, on peut retirer des données de la littérature que le groupement PNR_2 absorbe entre $900-1000\text{ cm}^{-1}$, vers 1060 et 1160 cm^{-1} . Ces absorptions sont plus ou moins déplacées sous l'effet du changement du groupe R ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 ou iC_3H_7) (50, 78, 83). En particulier la très forte absorption située à $950-1010\text{ cm}^{-1}$ caractéristique du groupement $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ (84) se trouve déplacée à 920 cm^{-1} (83) pour $\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Notons que cette dernière région du spectre a été diversement attribuée soit à la vibration de balancement du CH_3 (82), soit à la vibration de valence C-N (81) ou même encore à la vibration de valence P-N (50, 70).

Dans nos spectres nous avons observé cette complexité de l'absorption du groupement amide (fig. 10).

Nous retrouvons la très forte bande souvent signalée comme provenant du groupement $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ à 980 cm^{-1} , celle à 1065 cm^{-1} semblable à l'absorption de la vibration (P)-O-C de l'ester méthylique à 1060 cm^{-1} . Enfin nous pouvons noter, comme HARVEY et MAYHOOD (78), que le groupement $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ se caractérise par une très forte absorption à 1175 cm^{-1} qui est comparable à l'absorption du groupement POCH_3 dans cette région [40-43, 27, 28, 99, 100, 101, 145].

Nous remarquons que les autres dérivés amidés possèdent en général plusieurs absorptions dans ces différentes régions. Nous avons pu en déterminer les fréquences principales (tableau 16).

Insensible à l'environnement, ces vibrations se retrouvent sans grand changement d'un composé à un autre, d'un thiophosphate à son homologue oxo, et sont caractéristiques du dérivé amide considéré.

Malgré la divergence déjà signalée des attributions, nous avons pensé pouvoir faire correspondre la vibration entre 900 et 1000 cm^{-1} à la vibration de valence symétrique du groupe CNC, la fréquence 1060 cm^{-1} à sa vibration antisymétrique et, comparativement à la vibration P-O- CH_3 , pouvoir attribuer l'absorption située dans la région de 1160 cm^{-1} à la vibration de balancement du CH_3 . Nous serions ainsi en accord avec les conclusions de PERCHARD, FOREL et JOSIEN (85) pour des attributions semblables dans la diméthylamine.

La faible intensité (très surprenante) de la fréquence antisymétrique ν_{CNC} serait alors semblable à celle observée pour la diméthylamine et pour le sulfure de diméthyle (85).

Mais dans le doute nous concluons en donnant seulement le tableau que nous avons pu établir, caractérisant chacun des différents groupements NR_2 (tableau 16) (fig. 10).

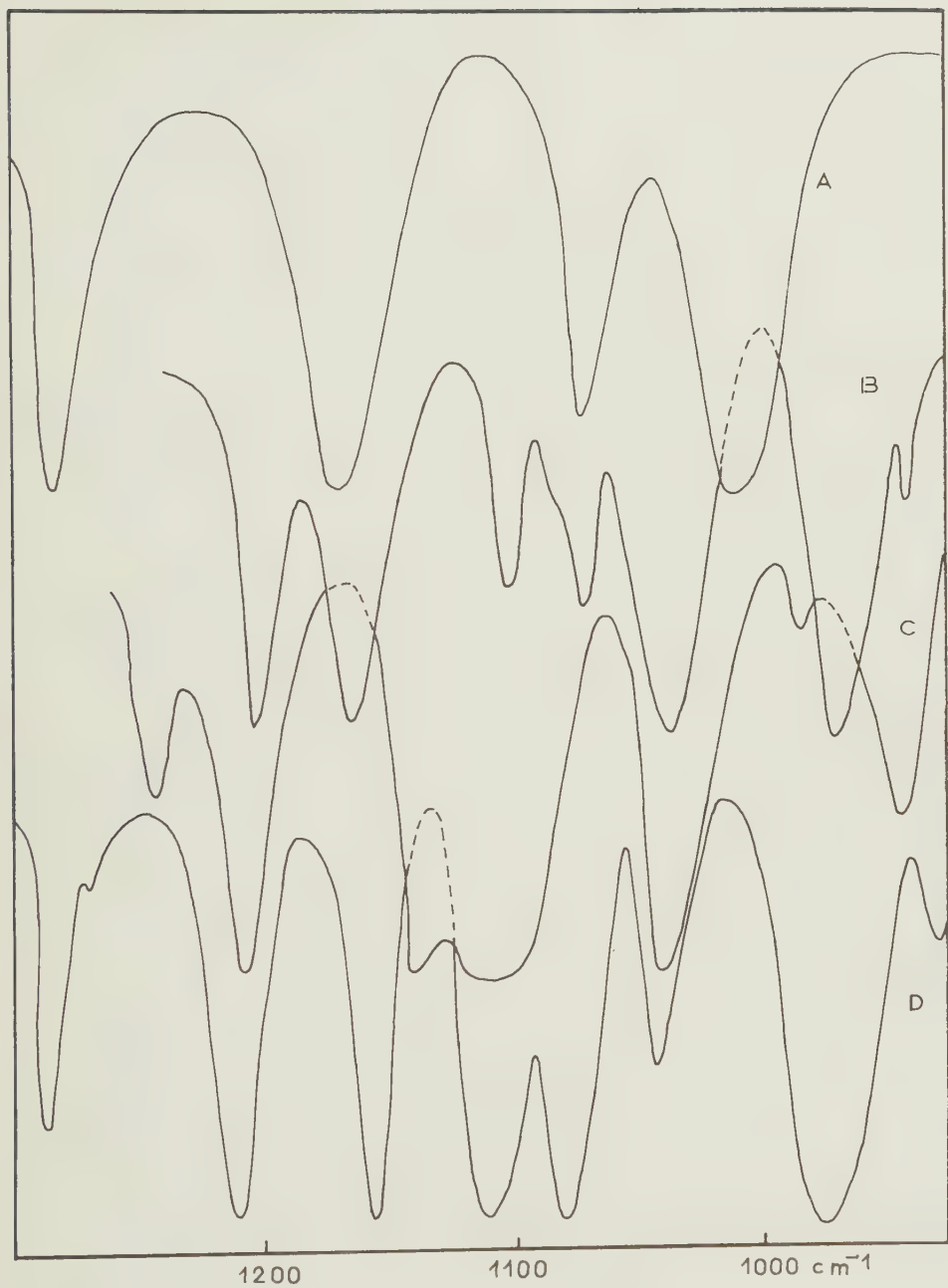


Figure 10 - A - fréquences moyennes du groupement $N(CH_3)_2$ dans les composés du type $(CH_3)_2N P(Y)ZZ$; B - fréquences moyennes du groupement $N(C_2H_5)_2$; C - fréquences moyennes du groupement $N(CH_2)_4$; D - fréquences moyennes du groupement $N(CH_2)_5$.

Tableau 16

Quelques fréquences principales de différents groupements amides

P-N (CH ₃) ₂	1 175	1 065	990
P-N (C ₂ H ₅) ₂	1 200, 1 170	1 095, 1 060, 1 027	945
P-N (CH ₂) ₄	1 200, 1 125	1 095, 1 030-1 013	912
P-N (CH ₂) ₅	1 203, 1 166, 1 119,	1 055, 1 028,	964
P-N (CH ₂) ₄ O	1 255, 1 136, 1 116,	1 065, 1 025,	960, 915

Autres vibrations des groupements P-NR₂.

Nous identifions comme HARVEY et MAYHOOD (78) le groupement P-N(CH₃)₂ par la forte absorption située à 1300 cm⁻¹. A cette position, les composés possédant un groupement P-CH₃ présentent aussi une raie intense. Nous distinguons les deux absorptions par la 1/2 largeur de bande ($\Delta \nu$ 1/2 = 30 cm⁻¹, pour P-N(CH₃)₂, 16 cm⁻¹ pour CH₃-P et 35 cm⁻¹ pour les 2 groupements liés au phosphore).

HARVEY et MAYHOOD (78) attribuent cette vibration au groupement amine de la molécule, MAARSEN, SMIT et MATZE (70) au mode "Wagging" des CH₃. Pour MAIER (83), elle correspond à la déformation du méthyle.

La vibration de déformation δ_{CH_3} a été très discutée. SHEPPARD (86), en particulier, a étudié les groupements X-CH₃ (X étant un élément de la 4ème à la 7ème colonne de la table périodique, entre autre X = N), il situe la vibration de déformation symétrique $\delta_{(\text{N})\text{CH}_3}$ à 1426 cm⁻¹.

Il semble donc très difficile d'interpréter cette absorption. Nous remarquerons cependant que cette raie à 1300 cm⁻¹ est absente du spectre de la diméthylamine (85), elle ne provient donc pas du groupement N(CH₃)₂ seul, mais de l'ensemble P-N (CH₃)₂.

Dans les autres composés amidés, cette bande est absente à 1300 cm⁻¹, elle se retrouve déplacée vers les plus hautes fréquences (83) entre 1320 et 1380, mais elle y apparaît souvent affaiblie.

Remarque :

Dans la région de la vibration de valence P-N se trouvent d'autres absorptions des groupements P-N(C₂H₅)₂, P-N(CH₂)₅ etc..

Nous pouvons citer en particulier une absorption à 780-790 cm⁻¹ qui existe dans tous les dérivés N-diéthylamides. Elle est donc caractéristique de ce groupement.

Nous aurions pu confondre cette dernière absorption avec la vibration de valence P-N. Pour lever cette indétermination nous avons étudié les spectres Raman des composés dichlorés : NR₂ P(O) Cl₂ et NR₂ P(S) Cl₂ : nous n'observons pas de raie à 780 cm⁻¹ alors que la raie Raman à 680 cm⁻¹ se manifeste toujours dans les spectres des composés à radicaux N(C₂H₅)₂.

De plus la fréquence de l'absorption infrarouge à 780-790 cm⁻¹ ne varie qu'insensiblement dans les composés P(O) 790 ± 4 et P(S) 780 ± 4 cm⁻¹. A l'inverse du comportement de la vibration P-N, cette absorption se présente à une fréquence plus élevée dans les composés oxo comparés aux homologues en P(S).

Nous relevons en outre les absorptions à 546 cm^{-1} et $561\text{-}581\text{ cm}^{-1}$ pour les dérivés présentant respectivement les radicaux $\text{N}(\text{CH}_2)_5$ et $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$.

En résumé, l'examen spectrographique des dérivés amidés nous a donné des résultats précis concernant la vibration de valence $\text{P-N} \begin{smallmatrix} < \text{C} \\ < \text{C} \end{smallmatrix}$ non réellement identifiée à ce jour.

- Elle se situe dans la région attendue d'après la règle de GORDY,

- Contrairement à BELLAMY et BEECHER, la vibration de valence $\text{P-N} \begin{smallmatrix} < \text{C} \\ < \text{C} \end{smallmatrix}$ peut être identifiée dans la région $650\text{-}790\text{ cm}^{-1}$.

- Elle est très sensible à l'environnement autour de l'atome de phosphore.

- Enfin elle est fortement couplée avec N-C puisqu'elle présente des variations de fréquence considérables dues aux changements de structure du reste organique de la molécule.

En plus de la vibration P-N , la comparaison des spectres des amides met en évidence des absorptions qui permettent de caractériser chaque groupement.

GROUPEMENT P-C (alkyle) -

Vibration de valence P-C .

La vibration de valence $\nu_{\text{P-C (alkyle)}}$ est très difficile à identifier. La règle de GORDY appliquée au calcul de la fréquence P-C permet de situer cette vibration dans la région de 750 cm^{-1} . DAASCH et SMITH (8), MAARSEN SMIT et MATZE (70), HOOGE et CHRISTEN (23) puis THOMAS (47) notent la fréquence de la vibration de valence P-C aux alentours de $650\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ sans pouvoir donner de précision sur sa fréquence dans les composés contenant les liaisons P-O-C et P-N . A la suite de DAASCH et SMITH (8), THOMAS (47) puis POPOV, KABACHNIK et MAYANTZ mettent en garde contre des résultats qui ne seraient pas étayés de preuves, car d'un avis unanime l'absorption due au groupement P-C est particulièrement difficile à reconnaître, et jusqu'ici aucune corrélation n'a été établie.

Comme pour la vibration P-O-(C) , la position de la bande d'absorption due à l'oscillateur P-C n'a été établie que dans quelques cas particuliers et simples, principalement dans des phosphines (8, 88 à 94) et des oxydes de phosphines $\text{R}_3\text{P(O)}$ (8, 94).

Pour déterminer la fréquence de la vibration de valence $\nu_{\text{P-C}}$, nous avons tout d'abord étudié les molécules dépourvues de groupement P-O (C) et P-N .

- Dans les spectres des dichlorophosphonates R P(O) Cl_2 et R P(S) Cl_2 ne comportant qu'un seul groupement alkyle, les seules bandes attendues dans l'intervalle $650\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ proviennent des vibreurs P-C et P(S) (12). C'est pourquoi nous trouvons la vibration $\nu_{\text{P-C}}$ en général isolée.

L'examen des fréquences montre que :

- La vibration P-C est perturbée par la structure du substituant. $\nu_{\text{P-C}}$ évolue de 785 à 750 cm^{-1} et parfois même à 680 cm^{-1} dans les composés où

le substituant introduit un encombrement stérique important tel le radical isopropyle ou cyclopentyle.

- La fréquence de la vibration de valence ν_{P-C} augmente sensiblement quand on passe des chlorophosphonates aux chlorothionophosphonates (cf. tableau 17).

Tableau 17

Fréquences caractéristiques des dichlorophosphonates

	P-C	P(S)	P-Cl
X P(O) Cl ₂			
X = CH ₃	754		544, 495
C ₂ H ₅	749, 716		567, 540, 502, 484
i-C ₃ H ₇	682		566, 546, 490, 445
t-C ₄ H ₉	781, 761, 637		566, 508
cyclo-C ₅ H ₉	708		
cyclo-C ₆ H ₁₁	752		
CH ₂ =CH-CH ₂	831, 779		562, 533, 502, 490
X P(S) Cl ₂			
X = CH ₃	781	672	508, 452
C ₂ H ₅	782, 752	676, 646	527, 458, 446
i-C ₃ H ₇	733	643, 617	532, 491, 454, 434
cyclo-C ₅ H ₉	738	683, 670	521, 480, 447
cyclo-C ₆ H ₁₁	771, 750	708, 676	530, 510, 483, 464
CH ₂ =CH-CH ₂	790, 763	728, 680	520, 455
C ₆ H ₅	748	688	524, 499

- Dans les dérivés éthylés, qui existent sous forme de 2 isomères de rotation (nous l'avons vu par la présence des 2 fréquences P(O) ou P(S)), l'absorption correspondant à P-C est également dédoublée.

- La valeur de la fréquence ν_{P-C} calculée à partir de la relation de GORDY en prenant comme distance interatomique une valeur de 1,87 Å (donnée par GERDING, MAARSEN et ZIJP (95)) et en considérant le groupement méthyle comme une masse ponctuelle égale à 15, coïncide sensiblement avec la fréquence observée pour le composé CH₃ P(O) Cl₂ : ν_{P-C} calculée : 756,6 cm⁻¹ ν_{P-C} observée : 754 cm⁻¹.

Ces différentes considérations nous permettront de situer la vibration de valence P-C dans les autres composés.

- Dans les chlorophosphinates comportant 2 radicaux alkyle sur un même atome de phosphore R₂ P(O) Cl, et R₂ P(S) Cl, nous attendons 2 vibrations de valence P-C : la vibration de valence antisymétrique et la vibration symétrique.

Cependant on observe souvent 3 bandes d'absorption dans la région des fréquences P-C ($650-850\text{ cm}^{-1}$) (tableau 18). La vibration de valence antisymétrique est, sans aucun doute, la bande la plus intense située à la plus haute fréquence. Nous avons voulu attribuer la fréquence de la vibration symétrique. Pour cela nous avons calculé cette fréquence dans le composé le plus simple de cette série, c'est-à-dire dans la molécule $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ [110].

Il est en effet possible de considérer les vibrations P-C comme provenant de la vibration du système $\text{CH}_3-\text{P}-\text{CH}_3$ dont les groupements méthyles sont représentés par des masses ponctuelles. Les différentes coordonnées, en particulier la valeur de l'angle CPC nous ont été données par les mesures de diffraction électronique de composés phosphorés tétracoordonnés (ex. : $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$, $\text{ClPCl} = 106^\circ$ (96), $\text{P}(\text{S})\text{Br}_3$, $\text{BrPBr} = 106^\circ$ (97), $\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CPC} = 107^\circ$ (97), $\text{P}(\text{Se})(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CPC} = 106^\circ$ (99) d'où l'angle CPC $\approx 106^\circ$).

Nous avons pris pour la constante de force de déformation la valeur de 4,12 donnée par GERDING, MAARSEN et ZIPJ (95) pour des dérivés également à phosphore tétracoordonné et présentant 2 groupements alkyles liés au phosphore (composés du type C_2PO_2).

Les vibrations de valence et de déformation P-C sont reliées par les équations suivantes données pour une molécule triatomique symétrique non linéaire (100).

Si ν_1 représente la vibration de valence symétrique

ν_2	"	"	"	de déformation symétrique
ν_3	"	"	"	de valence antisymétrique

on a :

$$\lambda_3 = 4\pi^2 \nu_3^2 = \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_y}$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 4\pi^2(\nu_1^2 + \nu_2^2) = \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \cos^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_y} + \frac{2}{m_y} \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_\delta}{l^2}$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = 16\pi^4 \nu_1^2 \nu_2^2 = 2 \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x}\right) \frac{k_1 k_\delta}{m_x^2 l^2}$$

où m_x = masse du P = 31

m_y = masse du C = 12

2_α = angle CPC = 106°

k_1 = constante de force de la liaison C-P

$\frac{k_\delta}{l^2}$ = constante de force de déformation.

Nous pouvons calculer k_1 à partir de la vibration de valence antisymétrique $\nu_3 = 784\text{ cm}^{-1}$.

$$\nu_3^2 = (1307)^2 \left(1 - \frac{2 m_y}{m_x} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_y}$$

$$\alpha = 53^\circ$$

Tableau 18

Fréquences caractéristiques de quelques phosphinates

			POC	PN	PC	C ₆ H ₉	P(S)	(P)S-C	P-SC	P Cl
(CH ₃) ₂ P(O)	Cl	110			784, 763, 696					491
(cyclo C ₆ H ₁₁) ₂ P(O)	Cl	112			762, 750, 743					527, 513
	OCH ₃	125	779		753, 712					
	OC ₂ H ₅	126	773		753, 711					
	OiC ₃ H ₇	127	748		767, 716					
	OC ₄ H ₉	128	780		761, 747	704				
	H	119			753, 734					
	N(C ₂ H ₅) ₂	138		786	766, (750), 739					
	N(CH ₂) ₄	139		757	746, 730					
CH ₃ , C ₄ H ₉ P(O)	Cl	114			804, 758	720				
	OCH ₃	132	798		787, 769, (751)	713				
	N(C ₂ H ₅) ₂	140		780, 680	780, 737	720				
	N(CH ₂) ₄	141		761	802, 739	722				
C ₂ H ₅ , iC ₃ H ₇ P(O)	Cl	116			753, 727, 716					530, 509
					668, 645					
(C ₆ H ₅) ₂ P(O)	Cl	113			745, 725					555, 523
(cyclo C ₆ H ₁₁) ₂ P(S)	Cl	199			763, 737		653, (639)			513, 482
	H	200			744		629, (619)			
	OCH ₃	202	771		763, 725		625			
	N(CH ₂) ₄	203		755	763, 725		636, (625)			
	SCH ₃	204			752, 735		(658), 642	700	516, 481	
CH ₃ , C ₄ H ₉ P(S)	Cl	205			761, 744	709	634, 629			484, 462
	OCH ₃	206	788		767, 746	705	607, 595			
	SCH ₃	207			752, 735		623, 609 (ou 716)	700	488, 463	

$$\sin \alpha = 0,7986, \sin^2 \alpha = 0,6379$$

$$\frac{2 \times 12}{31} \sin^2 \alpha = 0,4938$$

$$1 + \frac{24}{31} \sin^2 \alpha = 1,4938$$

$$k_1 = \frac{v_2^2 \times 12}{(1307)^2 \left(1 + \frac{24}{31} \sin^2 \alpha\right)} = \frac{784^2 \times 12}{(1307)^2 \times 1,4938}$$

$$k_1 = 2,890$$

$$v_2^2 = \frac{(1307)^4 \times 2 \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x}\right) \frac{k_1}{m_y^2} \frac{k_8}{l^2}}{v_1^2}$$

$$v_1^2 + \frac{(1307)^4 \times 2 \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x}\right) \frac{k_1}{m_y^2} \times \frac{k_8}{l^2}}{v_1^2} =$$

$$\left[\left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \cos^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_y} + \frac{2}{m_y} \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_8}{l^2} \right] (1307)^2$$

$$v_1^4 - (1307)^2 \left[\left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \cos^2 \alpha\right) \frac{k_1}{m_y} + \frac{2}{m_y} \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x} \sin^2 \alpha\right) \frac{k_8}{l^2} \right] v_1^2 +$$

$$(1307)^4 \cdot 2 \left(1 + \frac{2 m_y}{m_x}\right) \frac{k_1}{m_y^2} \frac{k_8}{l^2} = 0$$

$$\cos \alpha = 0,6018 \quad \cos^2 \alpha = 0,3622$$

$$\frac{2 \times 12}{31} \cos^2 \alpha = 0,2804$$

$$1 + \frac{34}{31} \cos^2 \alpha = 1,2804$$

$$v_1^4 - (1307)^2 \left[1,2804 \times \frac{2,89}{12} + \frac{2}{12} (1,4938) \cdot 4,12 \right] v_1^2 +$$

$$(1307)^4 \cdot 2 \left(1 + \frac{24}{31}\right) \frac{2,89}{12^2} \times 4,12 = 0$$

$$v_1^4 - (1307)^2 \times 1,3341 v_1^2 + (1307)^4 \times 0,29346 = 0$$

$$v_1^2 = (1307)^2 \frac{1,3341 \pm 0,7785}{2} = (1307)^2 \times 0,2778$$

$$v_1 = 690 \text{ cm}^{-1}$$

donc dans la molécule $(\text{CH}_3)_2 \text{P(O)Cl}$ qui possède 3 bandes d'absorption à 784 cm^{-1} , 763 cm^{-1} et 696 cm^{-1} , nous attribuons les 2 fréquences 784 cm^{-1} et 763 cm^{-1} à la vibration de valence P-C antisymétrique dédoublée (comme dans $(\text{CH}_3)_2 \text{PH}$ (93)) et l'absorption à 696 cm^{-1} à la vibration de valence symétrique.

Remarque : Le dédoublement de la fréquence $\nu_{\text{P-C}}$ asymétrique peut entraîner une modification de sa valeur théorique, c'est le cas par exemple d'un couplage. Mais, après vérification, il apparaît que la moyenne des deux fréquences : 784 et 763 cm^{-1} conduit, par un même calcul, à une valeur de 679 cm^{-1} pour la vibration symétrique, voisine de la valeur observée.

- Dans les amidochlorophosphonates $\text{R P(O)Cl NR}'_2$ ou $\text{R P(S)Cl NR}'_2$ (tableau 14) et les chlorothiophosphonates $\text{R P(O)Cl SR}'$ ou $\text{R P(S)Cl SR}'$ (tableau 12), la bande d'absorption se trouve soit assez isolée ($\text{R P(S)Cl N(C}_2\text{H}_5)_2$ par exemple ou $\text{R P(O)Cl SR}'$) soit au voisinage de la raie P-N et parfois même confondue.

Nous retrouvons dans les composés où un radical éthyle est lié au phosphore le dédoublement de la bande P-C.

- Dans les phosphonates, l'interprétation de la raie P-C est basée :

- sur la comparaison avec les spectres de produits plus simples. Nous avons ainsi comparé $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{ClOCH}_3$ [48] avec $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{ClOC}_2\text{H}_5$ [49] avec $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$.

- sur les conclusions déjà déduites dans le cas des composés dichlorés, le dédoublement de la bande P-C en présence du groupement $\text{P-C}_2\text{H}_5$, et la comparaison des phosphonates et thiophosphonates où la fréquence de la vibration P-C varie dans le même sens malgré un léger décalage à plus haute fréquence dans les composés à liaison P(S).

Nous avons ainsi établi la fréquence de la vibration P-C qui varie de 680 à 785 cm^{-1} .

Nos résultats ne sont pas toujours en accord avec ceux de QUINCHON, LE SECH, GRYSZKIEWIEZ-TROCHIMOWSKI (22), seule donnée déjà publiée dans la série des thionophosphonates concernant cette vibration. Dans l'attribution de la vibration de valence P-C du méthylthionophosphonate de butyle [159] ces auteurs lui assignent une fréquence de 720 cm^{-1} . Or, lorsqu'on examine les spectres de composés voisins, nous voyons que la bande 720-730 cm^{-1} se retrouve dans tous les spectres des composés comportant le radical butyle, ce qui impose d'attribuer cette absorption au groupement $(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$. Il ne reste plus alors que la vibration à 778 cm^{-1} chevauchant avec la bande P-O(C) à 795 cm^{-1} pour la vibration P-C. Il est intéressant de signaler que la vibration de valence $\nu_{\text{P-O}}$ à 795 cm^{-1} se trouve dans le domaine de fréquence de tous les thionophosphonates soit $\nu_{\text{P-O(C)}}$ à $750 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

Remarquons que dans les thionophosphonates les absorptions P-C et P-O(C) sont confondues (voir page 56). Au contraire dans les phosphonates nous trouvons l'absorption correspondant à la liaison P-C décalée vers les basses fréquences, résultat opposé à leur interprétation.

Il résulte de l'examen des spectres de 150 composés comportant le groupement P-alkyle que :

- La fréquence de la vibration de valence P-C se situe dans le domaine 680-785 cm^{-1} .

- Son absorption est dédoublee dans les composés pouvant présenter une isomérisation de rotation, en particulier dans les dérivés possédant un groupement éthyle lié au phosphore.

- La fréquence $\nu_{\text{P-C}}$ est surtout fonction des variations du groupement alkyle. Les déplacements sont importants de l'ordre de 30 à 50 cm^{-1} (cf. tableau 10, 13, 17).

Ces variations peuvent provenir d'une part de l'influence de la masse du groupement alkyle, d'autre part de l'influence de l'effet stérique ou de tension que peuvent introduire des radicaux comme isopropyle et cyclopentyle.

- L'environnement du phosphore influe également sur la fréquence $\nu_{\text{P-C}}$ en particulier les changements des groupements P(O) et P(S). L'élévation de fréquence observée dans les dérivés en P(S) peut atteindre 40 cm^{-1} .

Le remplacement d'un chlore par -SR, -OR ou -NR₂ entraîne un déplacement de l'absorption $\nu_{\text{P-C}}$ mais en général inférieur à 20 cm^{-1} . On observe une diminution de fréquence en passant du dérivé chloré, $\text{R P}(\text{O})\text{Cl}_2$, aux monoesters $\text{R P}(\text{O})\text{Cl OR}$ puis aux diesters $\text{R P}(\text{O})(\text{OR})_2$.

Un changement du radical alcoxy sur l'atome de phosphore peut affecter la fréquence de la vibration de valence P-C. Elle diminue dans le sens $\text{OCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{Oi-C}_3\text{H}_7$. Cependant nous remarquons une élévation sensible de la fréquence pour les radicaux butyle et propyle (cf. tableau 10, 11).



Vibrations du groupement (P)-CH₃.

Si l'attribution de la fréquence de la vibration de valence P-C est assez difficile, par contre les composés possédant un radical CH₃ directement lié au phosphore peuvent être facilement caractérisés.

Le groupement P-CH₃ s'identifie surtout par une bande d'absorption aigüe, assez intense, située dans la région 1280-1320 cm⁻¹ (18, 22, 42, 47, 70, 78, 101). Celle-ci a été identifiée par LORQUET et VASSART (101) au mode de déformation antisymétrique du CH₃. La présence d'une bande d'absorption à 1400 cm⁻¹ nous fait douter de cette conclusion. Nous l'attribuons, comme certains auteurs (22, 42, 78, 102), à la vibration de déformation symétrique du CH₃ dont le déplacement particulièrement net, par rapport à la vibration C-CH₃, semble caractéristique du voisinage de l'atome de phosphore (fréquence ν_{sym} (P-) CH₃, 1300 cm⁻¹ au lieu de 1380 cm⁻¹ pour (C)-CH₃).

Cette vibration se retrouve dans les composés siliciés près de 1300 cm⁻¹ (75, 103). Nous pensons que la fréquence de cette absorption est trop haute pour l'attribuer comme GERDING et MAARSEN (18, 70), à un mode de "rocking" ou "wagging".

Le groupement CH₃ directement lié au phosphore peut encore être caractérisé par une deuxième bande intense et aigüe située à 880-920 cm⁻¹ (22, 88, 93, 104). Présente dans tous les spectres de chaque composé à groupement P-CH₃, caractéristique de ce groupement, elle correspond à la vibration de balancement ("rocking") du CH₃ ; vibration qui se retrouve à la même fréquence dans les composés siliciés à groupement SiCH₃ (75) et dans beaucoup de composés comportant un groupement CH₃ (76).

Nous remarquons que cette vibration donne naissance à une absorption dédoublée dans beaucoup de composés.

ETUDE DU GROUPEMENT P-S-C -

Vibration de valence P-S.

L'absorption due à la vibration de valence P(S) étant située vers 700 cm⁻¹, nous devons attendre celle du groupement P-S(-C) à une fréquence nettement inférieure.

CHITTENDEN et THOMAS (53), MENNEFEE, ALFORD et SCOTT (56) et HUSEBYE (63) situent la vibration P-S dans l'intervalle 440-575 cm⁻¹ alors que Mc IVOR, GRANT et HUBLEY (49) l'étendent jusqu'à 666 cm⁻¹.

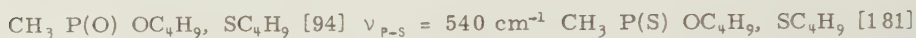
Dans tous les thioesters étudiés, une bande existe dans cette région (environ 530 cm⁻¹). En accord avec ces auteurs nous l'attribuons à la vibration de valence P-S (cf. tableau 12).

L'étude de l'isomérisation thiono-thiolo confirme cette attribution. C'est ainsi que la bande d'absorption à 540 cm^{-1} du spectre du composé $\text{CH}_3\text{P(O)OC}_4\text{H}_9$, SC_4H_9 [94] disparaît complètement dans le spectre de son isomère thiono $\text{CH}_3\text{P(S)(OC}_4\text{H}_9)_2$ [159].

Les composés comportant 2 groupements SR présentent, comme pour la vibration P-O (C), deux bandes d'absorption (cf. tableau 12).

Les résultats obtenus dans ces thioesters montrent que la fréquence de la vibration de valence, comme son analogue oxygéné, dépend de l'environnement du phosphore.

Nous trouvons en particulier, un décalage vers les faibles fréquences dans les organophosphorés possédant un groupe P(S) par rapport aux composés possédant le groupe P(O).



$$\nu_{\text{P-S}} = 515\text{ cm}^{-1}$$

Cependant l'écart n'est pas aussi important que celui mentionné par Mc IVOR, GRANT et HUBLEY (49).

La vibration de valence P-S (C) apparaît très décalée par rapport aux absorptions des vibreurs P-C, P-O, P-N et P(S). D'assez forte intensité, elle peut être confondue avec la vibration de valence P-Cl.

Dans la région de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, CHITTENDEN et THOMAS (53) ont situé une deuxième absorption de la vibration de valence P-S.

Dans nos spectres nous y observons une bande de moyenne intensité, mais nous ne proposerons pas d'attribution précise car cette région spectrale est complexe et peu étudiée.

Vibration de valence C-S.

Comme l'indique MENNEFEE, ALFORD et SCOTT (56), la position de la vibration de valence C-S est voisine de l'absorption $\nu_{\text{P(S)}}$. De faible intensité, elle n'apparaît pas toujours dans les composés comportant à la fois le groupement P(S) et une seule liaison (P)S-C.

Nous avons pu la situer dans les thiolo-phosphates. On constate principalement une modification très nette de sa fréquence lorsqu'on fait varier la partie organique de la molécule. Ainsi nous la pointons à 699 cm^{-1} pour le groupement SCH_3 , 642 cm^{-1} pour le groupement SC_2H_5 (en accord avec des données antérieures (56, 80)) et enfin à 636 cm^{-1} pour le groupement SC_4H_9 .

ETUDE DE LA VIBRATION DE VALENCE P-Cl.

Comme l'ont noté DAASCH et SMITH (8), la vibration de valence P-Cl absorbe dans le domaine de fréquence $450\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$. De nombreux travaux (7, 14, 18, 105) y confirment la présence de cette absorption. Des corrélations plus précises ont été apportées par C. CHRISTOL et H. CHRISTOL (12) dans une étude sur les composés dichlorés. Leurs conclusions nous permettront de situer plus exactement la position de la vibration $\nu_{\text{P-Cl}}$ des composés monochlorés.

En effet, l'application de la règle de LEHMAN au calcul de la fréquence P-Cl à partir des 2 vibrations symétrique et antisymétrique du groupement PCl_2 des molécules Z P(O) Cl_2 ou Z P(S) Cl_2 nous permet de situer cette vibration.

- dans les phosphates $(\text{RO})_2 \text{P(O) Cl}$ où la fréquence de 556 cm^{-1} correspond assez sensiblement à la moyenne des fréquences symétrique et antisymétrique des dichlorophosphates (moyenne de 562 cm^{-1}).

Nous avons rassemblé dans le tableau 19 les fréquences $\nu_{\text{P-Cl}}$. Nous pouvons noter la stabilité de la fréquence de vibration de valence P-Cl de ces phosphates. Le groupement ester n'a donc pas d'influence sur la vibration P-Cl.

- dans les thiophosphates $(\text{RO})_2 \text{P(S) Cl}$ où le remplacement de l'atome d'oxygène par un atome de soufre introduit des changements considérables dans la molécule, en particulier sur le phosphore, puisque nous observons comme dans les composés dichlorés (12), et en accord avec CHITTENDEN et THOMAS (105), un déplacement de la fréquence P-Cl de 69 cm^{-1} .

$$(\text{RO})_2 \text{P(O) Cl } \nu_{\text{P-Cl}} = 556 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{RO})_2 \text{P(S) Cl } \nu_{\text{P-Cl}} = 487 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta = 69 \text{ cm}^{-1}$$

- dans les phosphonates R P(O) Cl Z et R P(S) Cl Z (avec $\text{Z} = \text{R}$, OR , NR_2 , et SR) : dans ces composés on constate (tableau 19) des déplacements de la fréquence de vibration de valence P-Cl lorsqu'on fait varier la nature du groupe Z, quand on remplace $\text{Z} = \text{R}$ par R_2N , SR et OR c'est-à-dire suivant l'effet inducteur des groupements liés au phosphore.

Enfin nous remarquons dans les composés ayant un radical éthyle ou cyclohexyle lié au phosphore un dédoublement de la bande d'absorption P-Cl, identique à celui observé pour les composés dichlorés correspondants.

Tableau 19

Quelques fréquences de la vibration de valence P(Cl)

$(C_2H_5O)_2 P(O) Cl$	554 cm^{-1}
$CH_3O, C_4H_9O P(O) Cl$	556
$CH_3O, C_2H_5O P(O) Cl$	558
$CH_3O, i-C_3H_7O P(O) Cl$	555
$C_2H_5O, C_3H_7O P(O) Cl$	560
$CH_3 P(O) Cl OCH_3$	520
$CH_3 P(O) Cl OC_2H_5$	515
$CH_3 P(O) N(C_2H_5)_2$	490
$(CH_3)_2 P(O) Cl$	491
$(cyclo C_6H_{11})_2 P(O) Cl$	513, 527
$(C_2H_5O)_2 P(S) Cl$	487
$CH_3 P(S) Cl OCH_3$	468
$CH_3 P(S) Cl OC_2H_5$	476
$CH_3 P(S) Cl OC_3H_7$	478
$C_2H_5 P(S) Cl OCH_3$	505, 462
$C_2H_5 P(S) Cl OC_3H_7$	510, 478
$CH_3 P(S) Cl SC_4H_9$	505
$CH_3 P(S) Cl N(C_2H_5)_2$	443
$CH_3 P(S) Cl N(CH_2)_4$	483
$i-C_3H_7 P(S) Cl N(CH_2)_4$	513, 481
$cyclo C_6H_{11} P(S) Cl N(CH_2)_4$	502, 471
$C_2H_5 P(S) Cl N(CH_2)_4 O$	490, 480
$CH_3, C_4H_9 P(S) Cl$	484, 462
$(cyclo C_6H_{11})_2 P(S) Cl$	513, 482

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Plus de 200 composés organophosphorés provenant du laboratoire de Monsieur le Professeur CHRISTOL ont été examinés. Ils ont été purifiés par plusieurs distillations ou recristallisations successives selon l'état physique du produit. (La vérification de leur pureté a été faite par mesure d'indice de réfraction, microanalyse).

Les spectres infrarouges de ces composés ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} :

entre 650 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER modèle 221 équipé d'un ensemble constitué d'un réseau et d'un prisme en chlorure de sodium. La largeur de fente spectrale dans la région de la vibration de valence P(O) est de 3 cm^{-1} .

entre 400 et 900 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle 21, équipé d'un prisme en bromure de potassium.

L'étalonnage des spectrophotomètres a été fait à l'aide de la structure fine des bandes de gaz tels que H_2O , CO_2 , CO et au moyen des bandes de l'indène, du camphre et de la cyclohexanone.

La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une exactitude de l'ordre de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

Les produits liquides ont été étudiés en films minces, dans les cellules d'épaisseur 0,025 mm et avec des fenêtres en bromure de potassium.

Les produits solides ont été examinés dispersés dans le bromure de potassium (disque KBr).

De plus tous les composés ont été analysés en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone et dans le sulfure de carbone à l'exception de quelques composés qui ont réagi avec le sulfure de carbone. Les cellules employées avaient une épaisseur de 0,2 mm, les faces des cellules étaient comme pour les films en bromure de potassium.

Dans cette partie expérimentale nous avons groupé les fréquences infrarouges des composés étudiés. Les fréquences en cm^{-1} sont classées par ordre croissant. Les lettres FF, F, m, f et ff signifient respectivement intensité très forte, forte, moyenne, faible et très faible.

Dans le tableau 20 nous avons rassemblé les fréquences de la vibration de valence P(O) observées, les fréquences calculées à partir de la relation II et enfin l'erreur trouvée.

Le tableau 21 correspond aux fréquences de la vibration de valence P(S).

- 1 - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ PO Cl - 755 FF, 796 F, 963 F, 987 F, 1027 FF, (1055), 1101 m, 1164 m, 1283 FF, (1295), 1374 m, 1400 m, 1455 m, 1488 m, 2910 f, 2975 m, 3030 F.
- 2 - $(\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2$ P(O) Cl - 734 F, 766 F, 886 m, 897 m, 937 m, 1007 FF, 1100 F, 1133 F, 1177 F, 1280 FF, (1298), 1353 f, 1375 F, 1385 F, 1457 m, 1468 m, 2930 m, 2965 m.
- 3 - $(\text{CH}_3\text{O}) (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ P(O) Cl - 761 F, 825 F, 845 m, (958), 974 F, 1032 FF, (1058), 1066 F, 1097 F, 1164 F, 1182 F, 1284 FF, (1296), 1369 m, 1390 m, 1450 m, (1460), 1477 m, 2870 f, 2925 m, 2980 m.
- 4 - $(\text{CH}_3\text{O}) (\text{C}_3\text{H}_7\text{O})$ P(O) Cl - 733 F, 796 F, 848 F, 883 f, 908 f, 1023 FF, 1042 FF, (1065), (1120), 1150 m, 1182 F, 1265 F, 1283 FF, 1302 F, 1350 f, 1381 f, 1391 f, 1468 F, (2870), (2910), 2975 F.
- 5 - $(\text{CH}_3\text{O}) (\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})$ P(O) Cl - 742 F, 770 m, 812 F, 847 m, 896 m, 937 f, (960), 1013 FF, (1060), 1101 F, 1143 F, 1179 F, 1284 FF, (1300), 1354 f, 1378 F, 1387 F, 1458 m, 1468 m, 2880 f, 2925 f, 2970 m.
- 6 - $(\text{CH}_3\text{O}) (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ P(O) Cl - 726 m, 780 F, 822 F, 857 m, 902 m, (960), 1026 FF, (1060), 1119 m, 1147 m, 1182 F, 1232 f, 1283 FF, 1303 FF, 1383 f, 1464 F, 2875 m, (2925), 2965 F.
- 7 - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) (\text{C}_3\text{H}_7\text{O})$ P(O) Cl - 734 m, 776 F, 845 m, 882 f, 908 f, 915 f, (983), 1018 FF, (1055), 1097 m, 1153 m, 1164 m, 1280 FF, 1292 FF, 1350 f, 1370 m, 1394 m, 1450 f, 1469 m, (2890), (2940), 2987 F.
- 8 - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) (\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})$ P(O) Cl - 746 F, 787 F, 893 m, 976 m, 1012 FF, 1055 m, 1101 F, 1148 m, 1162 m, 1180 m, 1282 FF, (1295), 1378 F, 1390 F, 1450 m, 1470 m, 1480 f, 2760 f, (2810), 2935 m, 2975 F.
- 9 - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ P(O) Cl - 727 m, 769 F, 803 m, 847 f, 897 m, (960), 1025 FF, 1060 FF, 1017 m, 1118 m, (1150), 1164 m, 1233 f, 1282 FF, (1300), 1370 m, 1390 m, 1470 m, (2890), 2940 F, (2975).
- 10 - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}) (\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})$ P(O) Cl - 733 m, 757 F, 842 m, (880), 895 m, (902), (936), 1006 FF, 1056 F, 1101 F, 1144 F, 1178 m, 1279 FF, (1296), 1351 f, 1375 F, 1386 F, (1455), 1470 m, (2890), 2930 m, 2970 F.
- 11 - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}) (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ P(O) Cl - 727 F, 738 F, 790 m, (820), 844 m, (880), 899 m, (908), (958), 1015 FF, (1050), (1060), (1095), 1120 m, 1148 m, (1164), 1232 f, (1256), 1282 FF, 1295 F, 1302 F, 1348 f, 1374 f, 1389 m, 1433 m, (1463), 1466 F, (1476), (2890), 2950 F, (2975).
- 12 - $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}) (\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})$ P(O) Cl - 726 m, 753 F, 796 m, 842 f, 889 m, 899 m, (943), (962), 1006 FF, 1059 F, 1103 F, (1129) 1144 m, 1179 m, 1232 f, 1281 FF, (1295), 1355 f, 1376 F, 1386 F, 1464 f, 1470 m, 2875 m, 2940 F, 2960 F.
- 13 - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ P(O) H - (741) 788 m, 977 F, 1047 F, 1073 F, 1098 F, 1164 m, 1157 F, 1368 f, 1390 m, 1446 f, 1482 f, 2425 f, (2910), 2975 m.
- 14 - $(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2$ P(O) H - 720 f, (756), 766 m, 882 m, 893 m, (936), 970 FF, 1018 FF, 1052 F, 1106 F, 1139 F, 1174 F, 1254 FF, (1338), (1353), 1374 F, 1385 F, 1455 m, 1467 m, 2420 m, 2425 m, (2885), 2930 m, 2970 m.
- 15 - $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2$ P(O) H - 729 f, 793 m, 831 f, 900 f, (954), 976 FF, 1033 F, 1066 F, 1083 F, 1117 m, 1149 m, (1164), 1257 FF, 1382 m, 1435 f, 1467 m, 2430 f, (2890), (2925), 2956 F, (2975).

- 16 - (sec-C₄H₉O)₂ P(O) H - (706), 735 f, (753), (770), 810 m, (840), 857 m, 972 FF, 1035 F, 1060 F, 1095 m, 1112 m, 1125 m, 1147 f, 1177 m, 1255 FF, (1353), 1382 F, (1455), 1465 F, 2430 m, 2880 m, 2940 F, 2975 F.
- 17 - (cyclo-C₆H₁₁O)₂ P(O) H - (766), 790 f, 812 F, (826), 834 f, 867 m, 892 F, 925 m, 969 FF, 1007 FF, 1024 F, 1045 F, 1074 F, 1124 f, 1156 f, 1192 ff, 1253 FF, (1323), 1343 f, 1374 m, 1457 F, (1471), 2435 f, 2875 m, 2950 F.
- 18 - (C₆H₅O)₂ P(O) H - 658 f, 687 F, 722 F, 763 F, 775 F, 827 m, 863 FF, (877), 902 F, 917 F, 945 F, 1017 m, 1025 F, 1070 m, 1164 F, (1191), 1198 FF, (1230), 1282 m, 1331 ff, 1368 ff, 1458 m, 1497 FF, 1596 F, 2450 f, 3065 m, 3350 ff.
- 19 - (CH₃O) (C₄H₉O) P(O) H - 725 f, 735 f, 777 m, 807 F, (830), 895 f, 975 FF, (1035), 1056 F, 1084 F, 1114 m, 1147 m, 1180 F, 1255 FF, 1378 f, 1463 F, 2418 m, 2865 F, 2930 F.
- 20 - (CH₃O) (cyclo-C₆H₁₁O) P(O) H - 775 F, 797 F, (814), 834 m, (870), (884), 892 F, 926 m, 973 FF, 1003 FF, 1024 FF, 1047 FF, 1084 FF, 1122 m, 1154 m, 1183 m, 1253 FF, 1314 f, 1331 f, 1351 f, 1374 m, 1455 F, (1471), 2425 m, 2850 F, 2935 F.
- 21 - (C₂H₅O)₃ P(O) - 740 m, 796 FF, 818 FF, 973 FF, 1033 FF, 1100 F, 1164 F, 1260 FF, 1275 FF, 1378 m, 1392 F, 1448 m, 1481 m, 2910 F, 2930 F, 2980 F.
- 22 - (cyclo-C₆H₁₁O)₃ P(O) - 789 m, 820 f, 838 f, 853 f, 870 m, 893 F, 903 F, 925 f, 1007 FF, 1035 FF, 1093 f, 1126 f, 1156 m, 1193 f, 1254 FF, (1264), (1279), 1322 f, 1326 ff, 1353 ff, 1375 m, 1458 F, 1472 m, 2900 F, 2975 F.
- 23 - (cyclo-C₆H₁₁O)₂ (CH₃O) P(O) - 771 m, (792), 800 F, 823 m, 839 F, (880), 891 F, (900), 925 f, 1012 FF, 1037 FF, 1072 F, 1134 f, 1156 m, 1187 m, 1256 FF, 1265 FF, 1278 FF, 1318 f, 1333 f, 1375 m, 1455 F, (1471), 2880 F, 2980 F.
- 24 - (cyclo-C₆H₁₁)₂ (C₂H₅O) P(O) - 640 m, 764 m, 795 m, 816 f, 836 m, 870 m, 891 F, 901 F, 924 m, (969), 1009 FF, 1033 FF, 1068 F, 1094 m, 1122 f, 1155 m, (1164), 1190 f, 1254 FF, (1268) (1276), 1316 ff, 1330 ff, 1372 m, (1389), 1455 F, (1470), 2875 m, 2975 F.
- 25 - (cyclo-C₆H₁₁O)₂ (C₄H₉O) P(O) - 729 f, 778 f, 796 f, 816 f, 837 f, 870 m, 893 F, 901 F, 925 f, 1000 FF, 1015 FF, (1031), 1073 F, 1122 f, 1155 m, 1192 ff, 1255 FF, (1268), (1276), 1333 f, 1377 m, 1458 F, (1471), 2880 F, 2970 F.
- 26 - (cyclo-C₆H₁₁O)₂ (CH₂=CH-CH₂O) P (O) - 641 m, (780), 790 f, (804), 842 m, 871 m, 893 F, 930 F, 1015 FF, 1102 F, 1158 m, 1194 f, 1262 FF, 1268 FF, 1282 FF, 1338 f, 1378 m, 1416 f, 1432 m, 1462 F, (1471), 1658 ff, 2910 m, 2980 F, 3150 ff.
- 27 - (CH₃O)₂ P(O) N(CH₃)₂ - 485 f, 511 f, 692 f, 805 F, 825 F, 995 FF, 1033 FF, 1065 FF, 1102 F, 1183 F, 1257 FF, 1310 F, 1460 F, (1475), 1490, 2818 m, 2853 F, 2902 FF, (2925), 2948 FF, 2995 F.
- 28 - (CH₃O) (C₄H₉O) P(O) N(CH₃)₂ - 696 m, 736 m, (751), 824 FF, 847 m, 900 m, (955), (985), 997 FF, 1026 FF, 1048 FF, 1065 F, 1117 m, 1147 m, 1185 F, 1251 FF, 1306 F, 1382 f, 1460 F, (1479), (2875), 2900 F, (2940).

- 29 - $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2)_4$ - 732 m, 759 m, 801 F, 829 F, 849 F, (877), (902), 910 m, (965), 999 FF, 1016 FF, 1045 FF, 1059 FF, 1098 F, 1126 F, (1185), 1202 F, 1263 FF, 1291 F, 1350 m, (1380), 1389 f, 1464 F, 2874 F, 959 F.
- 30 - $(\text{CH}_3\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2)_5$ - 691 m, 735 m, 793 F, 810 FF, 843 F, 852 F, 900 m, 964 FF, (978), (1006), 1028 FF, 1055 FF, 1119 F, 1166 F, (1182), 1214 F, 1252 FF, (1263) (1299), 1340 F, (1366), 1383 F, (1449), 1458 F, (1470), (2688), (2762), 2865 F, 2946 F.
- 31 - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ - 694 m, 476 FF, 794 FF, 809 F, 846 m, 915 F, 974 FF, 1029 FF, 1058 FF, 1093 F, 1115 FF, 1137 F, 1164 F, (1213), 1250 FF, 1295 F, 1330 m, (1360), 1373 F, 1389 F, 1446 m, 1455 m, 1480 f, 2090 ff, 2760 ff, 2860 F, 2910 F, 2980 F.
- 32 - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ - 694 m, 734 m, 779 F, 816 F, 843 m, (903), 914 F, 973 FF, 1025 FF, 1046 FF, 1068 FF, 1091 F, 1116 FF, 1135 F, 1163 F, (1214), 1253 FF, 1296 F, 1331 m, (1359), (1364), 1371 F, (1389), 1456 F, (1464), (2703), 2874 F, 2915 F, (2941).
- 33 - $\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ - 663 F, (670), 733 F, 790 F, 917 m, 947 F, 980 FF, 988 FF, 1027 FF, 1062 F, 1097 F, 1162 F, (1175), 1200 F, 1244 FF, 1288 F, (1360), 1382 F, 1462 F, (1475), 2880 F, 2925 F, 2950 F.
- 34 - $\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O P}(\text{O})\text{Cl}$ - 670 m, 688 F, 741 F, 848 f, 915 F, 972 FF, 991 FF, 1015 m, 1065 F, 1090 F, 1116 FF, (1129), (1137), 1175 F, 1210 F, 1242 FF, 1255 FF, 1295 FF, 1326 F, 1353 m, 1357 m, 1385 f, 1455 F, 1463 F, 1480 m, 2860 F, 2925 F, 2975 F.
- 35 - $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ - 686 F, 755 f, 792 m, 869 f, 914 m, 948 F, 1013 F, 1030 FF, 1073 F, 1095 F, 1124 F, 1172 F, 1205 F, (1235), (1248), 1258 FF, 1290 m, 1348 F, 1380 F, (1450), 1463 m, (1470), 2875 F, (2940), 2975 F.
- 36 - $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_2)_5\text{P}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$ - 670 m, 718 F, 789 F, 809 m, (828), 835 m, 852 m, 890 m, (904), 919 m, 952 FF, 973 F, (999), 1025 FF, 1062 FF, 1099 m, 1116 m, 1163 F, 1176 F, 1203 F, 1225 FF, (1253), (1272), 1295 f, (1326), 1337 F, 1378 F, (1445), 1465 F, 2857 F, 2933 F.
- 37 - $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O P}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ - 676 m, 720 F, (775), 789 F, 845 f, 915 F, 953 FF, 968 FF, 1027 FF, 1048 FF, 1066 F, 1087 F, 1114 FF, 1136 F, 1171 F, 1203 F, 1230 FF, 1253 F, 1292 F, 1328 m, (1348), 1358 F, 1376 F, 1449 F, (1466), 2849 F, 2890 F, 2967 F.
- 38 - $\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{O})$ - 661 m, 722 F, 760 m, (781), 790 m, 871 ff, 914 m, 936 F, 987 FF, 1006 F, 1028 F, 1064 F, 1082 F, 1124 F, 1199 F, 1214 FF, 1288 F, 1344 F, 1374 F, 1460 F, (1486), 2865 F, (2933), 2959 F.
- 39 - $\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O P}(\text{O})$ - 655 m, (712), 720 F, 730 F, 790 m, 846 f, 921 m, (940), 965 FF, 987 FF, 1020 F, 1031 F, 1066 F, 1083 F, 1116 F, 1131 F, (1157), (1179), 1199 FF, 1220 FF, 1263 F, 1292 F, 1328 m, 1348 F, 1359 F, 1377 F, 1458 F, 1464 F, (1486), 2841 F, 2941 F.
- 40 - $\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ - 698 à 723 FF, 770 f, 817 F, (845), 988 à 1038 FF, 1180 F, 1265 FF, 1305 FF, 1463 F, 1482 F, (2810), (2850), (2900), 2925 m, (2990).

- 41 - $N(CH_3)_2$, OC_2H_5 P(O) Cl - (700), 715 FF, 754 f, 786 F, (794), (810), (965), 997 FF, 1032 FF, 1097 m, 1162 F, 1180 F, 1265 FF, 1306 FF, 1368 m, 1390 m, 1460 F, 1472 F, (2825), (2875), 2910 m, (2930).
- 42 - $N(CH_3)_2$, OC_4H_9 P(O) Cl - 715 FF, 736 m, 795 m, 840 f, 897 f, 958 m, 998 FF, 1026 FF, 1058 F, (1064), 1118 m, 1149 m, 1180 m, (1235), 1268 FF, 1310 F, 1384 f, 1464 F, 1480 m, (2825), 2875 f, 2940 F.
- 43 - $N(CH_3)_2$, $i-C_4H_9O$ P(O) Cl - 671 ff, (706), 719 F, 754 ff, 791 ff, 826 m, 854 m, (911), (926), (965), 997 FF, 1025 FF, 1062 F, (1097), 1127 f, (1152), 1179 F, 1266 FF, 1307 F, 1370 m, 1396 m, 1463 F, 1470 F, 2825 f, 2950 F.
- 44 - $N(C_2H_5)_2$, OCH_3 P(O) Cl - 691 FF, 787 F, 807 F, 925 f, 957 F, 1031 FF, (1047), (1064), 1102 F, 1173 F, 1208 F, 1276 FF, (1354), (1370), 1383 F, (1455), 1467 F, 2890 m, 2970 F.
- 45 - $N(C_2H_5)_2$, OC_2H_5 P(O) Cl - (682), 692 m, (780), 794 F, 947 F, 973 F, 1027 FF, 1064 F, 1099 F, 1171 F, 1208 F, 1275 FF, (1353), (1370), 1384 F, (1455), 1470 m, (2880), (2910), (2945), 2975 F.
- 46 - $N(C_2H_5)_2$, OC_3H_7 P(O) Cl - 691 F, 739 m, 790 F, 839 m, 871 ff, 878 ff, 903 f, (913), 923 f, 955 F, 1044 FF, (1026), 1031 FF, 1056 F, 1098 F, (1150), 1170 F, 1205 F, 1269 FF, (1348), (1364), 1380 F, 1466 F, (2885), 2940 F, 2975 F.
- 47 - $N(C_2H_5)_2$, OC_4H_9 P(O) Cl - 692 F, 730 f, 788 F, 834 f, 894 f, 923 f, 957 F, (989), 1022 FF, 1064 F, 1099 m, (1115), 1148 f, 1172 F, 1208 F, 1232 m, 1275 FF, (1292), 1350 m, (1366), 1380 F, (1437), 1468 F, (2899), 2950 F.
- 48 - CH_3 P(O) OCH_3 , Cl - 471 m, 520 F, 545 m, 722 m, 741 F, (758), 812 F, 882 FF, 900 FF, 933 f, 1047 FF, 1174 F, 1263 FF, 1299 F, 1400 m, 1455 m, 2860 f, 2931 m, 2916 m, 3008 m.
- 49 - CH_3 P(O) OC_2H_5 , Cl - 467 m, 515 F, 737 F, 786 F, (805), 884 F, 897 F, (945), 966 F, 1028 FF, 1095 F, 1158 F, 1259 FF, 1296 F, 1367 m, 1390 m, 1439 m, 1473 m, (2827), 2875 f, 2925 F, 2992 FF.
- 50 - CH_3 P(O) OC_3H_7 , Cl - (713), 724 m, 771 F, 830 f, 840 f, 888 FF, (903), 915 F, 1004 FF, 1021 FF, 1056 FF, 1095 f, 1125 f, 1150 f, 1266 FF, 1304 FF, (1349), 1390 f, 1408 m, (1463), 1470 m, 2890 m, 2940 m, 2975 F.
- 51 - CH_3 P(O) $Oi-C_3H_7$, Cl - 725 F, 775 F, 887 F, 910 F, 935 f, 994 FF, 1102 F, 1142 m, 1177 m, 1263 FF, 1304 F, 1356 f, 1374 F, 1386 F, 1408 m, 1455 m, 1470 m, (1480), (2885), 2925 m, 2980 F.
- 52 - CH_3 P(O) OC_4H_9 , Cl - 716 m, (738), 761 F, 794 m, (802), (826), 888 F, 916 F, (956), 988 F, (1005), 1025 FF, 1057 F, 1118 m, 1148 m, (1232), 1268 FF, 1306 FF, 1383 f, 1410 f, 1470 m, (2880), (2940), 2970 F.
- 53 - CH_3 P(O) $Oi-C_4H_9$, Cl - 709 m, 730 f, 751 m, 773 F, 807 f, 838 ff, 854 f, 888 F, 906 F, 962 F, 996 FF, 1027 F, 1091 m, 1108 m, 1126 m, 1158 f, 1174 m, 1264 FF, 1304 F, 1356 m, 1382 F, 1408 m, 1465 m, (2880), 2925 m, 2970 F.
- 54 - CH_3 P(O) O cyclo- C_6H_{11} , Cl - 480 m, (515), 521 F, 618 f, 759 F, (787), 830 ff, 868 m, 887 F, 907 F, 935 f, 999 FF, 1029 F, (1070), (1090), 1119 f, 1152 m, 1192 f, 1263 FF, 1301 F, 1351 f, 1374 m, 1412 m, 1448 F, 1465 f, 2665 f, 2860 F, 2939 F, 2998 m.

- 55 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{O pinacolyl}$, Cl - (494), 510 m, 523 m, 542 F, 729 m, 754 F, 792 m, 866 m, 885 F, 902 F, 931 F, 978 FF, 992 FF, 1005 FF, 1057 F, 1078 F, 1115 m, 1210 m, 1269 FF, 1309 F, (1358), 1372 m, 1327 m, 1405 m, 1463 m, 1481 m, 2725 f, 2760 f, 2875 F, 2912 F, 2971 FF, (2990).
- 56 - $\text{C}_2\text{H}_5 \text{P}(\text{O}) \text{OC}_3\text{H}_7$, Cl - 723 F, 738 à 752 FF, 841 m, 879 f, 906 f, 913 f, 1003 FF, (1025), 1056 F, 1095 f, 1124 f, 1198 f, 1227 F, 1242 F, 1261 FF, 1277 FF, 1292 FF, 1348 ff, 1384 m, 1391 m, 1405 m, 1463 F (1472), (2900), (2950), 2975 F.
- 57 - $\text{C}_2\text{H}_5 \text{P}(\text{O}) \text{Oi-C}_3\text{H}_7$, Cl - 709 F, 732 FF, (750), 771 m, 892 m, 947 m, 994 FF, (1032), (1043), 1101 F, 1142 m, 1179 m, 1225 F, (1245), 1258 FF, 1278 FF, 1290 F, (1353), 1378 F, 1385 F, (1408), 1463 m, (2890), 2945 F, 2960 F.
- 58 - $\text{C}_2\text{H}_5 \text{P}(\text{O}) \text{OC}_4\text{H}_9$, Cl - (712), (726), 736 F, 747 F, 798 m, 838 m, 898 m, (960), (978), 986 F, (1003), 1011 FF, 1024 FF, 1059 F, 1120 f, 1148 f, 1164 f, (1227), 1246 FF, 1261 FF, 1273 FF, 1294 FF, 1384 m, 1406 f, (1439), 1464 F, (2875), 2930 F.
- 59 - $\text{C}_2\text{H}_5 \text{P}(\text{O}) \text{Oi-C}_4\text{H}_9$, Cl - 724 F, 745 F, 793 f, 827 m, 850 m, 913 m, (927), (954), 965 m, 1011 FF, 1021 FF, (1099), 1127 f, 1164 f, 1180 f, (1228), 1244 FF, 1268 F, 1286 F, 1370 m, 1397 m, 1463 F, 1471 F, 2890 m, 2915 F.
- 60 - $\text{i-C}_3\text{H}_7 \text{P}(\text{O}) \text{OCH}_3$, Cl - (676), 689 F, 754 m, 805 F, 853 m, 885 m, 936 m, (953), 1030 FF, 1046 FF, 1087 m, 1180 F, 1244 FF, 1268 FF, 1282 FF, 1371 m, 1390 m, (1457), 1466 F, (1472), 2880 m, (2930), 2900 F.
- 61 - $\text{i-C}_3\text{H}_7 \text{P}(\text{O}) \text{OC}_2\text{H}_5$, Cl - (677), 685 F, 775 m, (808), 883 m, (888), (950), 965 F, 1026 FF, 1042 F, 1097 m, 1163 m, 1242 FF, 1260 F, (1272), 1282 FF, 1367 m, 1390 m, (1450), (1463), 1459 F, 1475 m, (2910), 2940 m, 2980 F.
- 62 - $\text{i-C}_3\text{H}_7 \text{P}(\text{O}) \text{Oi-C}_4\text{H}_9$, Cl - 680 F, (720), (738), (768), (801), 810 f, (875), 881 m, 936 m, (966), 988 F, 1027 m, 1037 m, 1089 f, 1109 ff, 1124 f, 1163 f, 1241 F, 1274 FF, 1280 FF, (1355), (1383), 1390 m, 1466 F, (2899), 2941 m, (2976).
- 63 - $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} \text{P}(\text{O}) \text{Oi-C}_3\text{H}_7$, Cl - 710 m, 752 m, 826 ff, 860 ff, (891), 911 m, (933), 993 FF, (1050), 1100 m, (1111), 1142 m, 1181 m, (1244), 1273 FF, 1351 ff, 1377 m, 1386 m, 1453 F, (1466), 2874 m, 2950 F.
- 64 - $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} \text{P}(\text{O}) \text{OCH}_3$, Cl - 729 m, 752 F, 794 F, 821 m, 827 m, 853 F, 863 m, 888 m, 916 f, 949 ff, 1000 F, 1034 FF, 1049 FF, (1074), 1118 m, 1175 F, 1200 m, 1256 FF, 1280 FF, 1325 f, 1350 ff, 1451 F, 1462 m, 2850 F, 2920 F.
- 65 - $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} \text{P}(\text{O}) \text{OC}_2\text{H}_5$, Cl - (725), 752 F, (775), 822 m, 852 m, 886 m, 917 f, (936), (947), 966 m, 1003 m, 1025 F, (1043), 1075 f, 1117 f, 1176 m, 1202 m, 1208 f, 1258 FF, 1277 FF, 1324 f, 1350 ff, 1388 ff, 1451 F, 1455 F, 2875 m, 2925 F.
- 66 - $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} \text{P}(\text{O}) \text{Oi-C}_3\text{H}_7$, Cl - 723 f, (744), 753 F, 787 ff, 823 m, 853 m, 887 m, (895), 916 f, (936), 984 FF, 1006 F, (1042), 1075 f, 1100 m, 1105 m, 1140 f, 1176 m, 1200 m, 1257 FF, 1278 FF, 1324 f, 1350 f, 1375 m, 1385 m, 1455 F, (1466), 2865 m, 2940 F.

- 67 - cyclo-C₆H₁₁ P(O) OC₄H₉, Cl - 725 ff, 753 F, 787 f, 822 m, 852 m, 887 m, 916 f, (958), (981), 1001 F, 1021 FF, 1055 F, 1116 m, 1174 f, 1199 f, 1259 FF, 1279 FF, 1322 f, 1348 ff, (1352), 1379 ff, 1452 F, (1460), 2850 F, 2925 F.
- 68 - CH₃ P(O) (OCH₃)₂ - (450), 468 F, 500 FF, 715 F, 787 FF, 815 FF, 894 F, 909 F, 1031 FF, 1060 FF, 1178 F, 1248 FF, 1302 F, 1458 F, 2855 F, 2930 m, 2959 F, 2995 F.
- 69 - CH₃ P(O) (OC₂H₅)₂ - 501 F, 706 m, 768 F, 799 F, 890 F, 896 F, 955 FF, 1028 FF, 1055 FF, 1091 F, 1158 F, 1243 F, 1302 F, 1360 m, 1383 F, 1441 m, 1470 f, (2335), 2872 f, 2910 F, 2944 F, 2987 FF.
- 70 - CH₃ P(O) (OC₄H₉)₂ - (710), (726), (737), 753 m, (790), 806 F, 819 m, (830), 898 F, 918 F, (958), 976 FF, (999), 1022 FF, 1044 F, 1065 F, 1127 m, 1147 m, (1160), 1192 m, 1241 FF, 1307 F, (1357), 1380 m, 1417 f, 1430 f, 1468 m, (2875), 2920 F, 2940 F.
- 71 - CH₃ P(O) (OCH-(CH₃)-C(CH₃)₃)₂ - 724 f, 745 m, (785), 806 F, 862 m, 890 m, 902 m, 930 F, 963 FF, 990 F, 1000 F, 1018 F, 1050 F, 1076 F, 1111 m, (1210), 1248 FF, 1305 F, 1364 F, 1378 F, 1392 m, (1458), 1461 m, 1480 F, 2870 F, 2909 F, (2940), 2962 F.
- 72 - CH₃ P(O) (OCH₂C₆H₅)₂ - 465 F, 592 f, 693 F, 727 FF, 753 m, (813), 822 F, 893 F, 914 FF, (970), 994 FF, 1020 F, 1035 m, 1075 f, 1158 m, 1180 m, 1210 m, 1245 FF, 1306 F, 1382 m, 1420 f, 1451 F, 1493 m, 1589 f, 1609 f, 1720 f, 1820 ff, 1960 ff, 2895 m, 2930 m, 2958 m, (3000), 3010 f, 3038 F, 3067 m, 3091 f, 3110 ff.
- 73 - CH₃ P(O) (O cyclo-C₆H₁₁)₂ - 749 m, 789 m, 810 f, 826 m, 862 m, (890), 895 F, 918 F, 986 FF, 1017 F, (1030), 1042 F, (1086), 1120 f, 1151 f, 1189 f, 1243 FF, 1303 F, 1372 m, 1447 F, 2660 f, 2692 f, 2856 F, 2935 F, (2985).
- 74 - CH₃ P(O) (OCH₃) (Oi-C₃H₇) - 713 F, (757), 769 m, 807 FF, (877), 892 F, 911 FF, 995 FF, 1052 FF, 1106 F, 1138 F, 1176 F, 1238 FF, 1308 F, (1353), 1374 m, 1384 m, 1419 m, 1469 m, (2870), 2950 F, 2990 F.
- 75 - CH₃ P(O) (OC₂H₅) (O pinacolyl) - 510 m, 542 m, 720 m, 736 m, (790), 806 F, 869 m, 892 F, 904 F, 933 F, 968 FF, 992 F, 1007 FF, (1047), 1054 FF, 1078 F, 1112 m, 1165 m, 1185 m, (1215), 1248 FF, 1309 F, 1368 m, 1380 m, 1396 m, (1450), 1460 m, 1480 m, (2850), 2871 F, 2910 F, (2940), 2965 FF, 2979 FF.
- 76 - CH₃ P(O) (OCH₃) (O cyclo-C₆H₁₁) - 504 m, 546 m, 619 f, 738 F, (787), 803 F, 831 F, 867 m, 894 F, 911 F, 993 FF, 1009 FF, 1030 FF, 1056 FF, 1122 f, 1153 m, 1185 m, 1247 FF, 1308 F, 1376 m, 1449 F, (1458) (1465), 2665 f, 2860 F, 2938 FF, 2995 m.
- 77 - CH₃ P(O) (OC₂H₅) (O cyclo-C₆H₁₁) - 720 m, 788 F, (805), 822 m, 859 m, 888 F, 905 F, 952 FF, 990 FF, 1007 FF, 1029 FF, 1050 FF, 1091 m, (1120), 1152 m, (1190), 1241 FF, 1304 F, 1372 m, 1390 m, 1445 F, (1462), (1475), 2660 f, 2860 F, (2907), 2935 FF, 2978 m.
- 78 - C₂H₅ P(O) (OC₂H₅)₂ - 490 m, 523 m, (548), 699 m, 743 m, (781), 792 FF, 955 FF, 1006 FF, 1025 FF, 1041 FF, 1060 FF, 1095 F, 1152 F, 1225 FF, 1245 FF, 1275 m, (1283), 1362 m, 1388 F, (1401), 1438 m, 1452 m, 1461 m, (2890), 2910 F, 2940 F, 2980 F.
- 79 - C₂H₅ P(O) (Oi-C₃H₇)₂ - 703 m, 739 m, 780 F, 884 F, 891 F, (936), 983 FF, 1007 FF, (1038), 1107 F, 1138 F, 1174 F, 1223 FF, 1245 FF, 1285 m, (1354), 1373 F, 1384 F, 1411 f, (1446), 1462 m, (1470), (2910), (2925), 2941 F, (2970).

- 80 - $C_2H_5 P(O) (OC_4H_9)_2$ - 700 m, 741 F, 797 F, 835 F, 895 F, (957), 975 F, 1005 FF, 1023 FF, (1046), 1068 FF, 1117 m, 1147 f, (1164), 1225 FF, 1245 FF, (1282), 1381 m, 1410 f, (1436), 1465 F, (2910), 2925 à 2970 FF.
- 81 - cyclo- $C_5H_9 P(O) (OCH_3)_2$ - 766 F, 815 FF, 927 m, 1033 FF, 1062 FF, 1180 F, 1240 FF, (1266), 1455 m, (1468), (2875), 2935 F, (2945).
- 82 - cyclo- $C_5H_9 P(O) (Oi-C_3H_7)_2$ - 740 m, 767 F, 883 m, 893 F, 935 m, 982 FF, 1008 FF, 1081 m, 1107 F, 1138 F, 1174 F, (1229), 1234 FF, (1265), (1355), 1374 F, 1383 F, 1455 m, 1469 m, 2880 m, 2940 F.
- 83 - cyclo- $C_5H_9 P(O) (OC_4H_9)_2$ - 731 m, (785), 798 m, 832 m, 897 m, (956), 975 FF, 1021 FF, 1067 FF, 1117 m, 1147 m, (1164), 1232 FF, (1263), 1382 m, (1438), 1463 m, (2880), (2900), 2930 F.
- 84 - cyclo- $C_6H_{11} P(O) (OCH_3)_2$ - 715 m, (733), 743 m, 774 F, 784 F, 814 FF, 832 F, 855 m, 865 F, 894 F, 916 m, (1006), 1029 FF, (1045), 1059 FF, 1121 m, 1178 F, 1203 F, 1238 FF, 1280 F, 1324 ff, 1355 ff, 1452 F, (1463), (1471), 2850 F, 2930 F.
- 85 - cyclo- $C_6H_{11} P(O) (OC_2H_5)_2$ - 716 f, 739 m, (766), 773 m, 788 F, (795), 830 m, (856), 859 m, 882 m, 956 FF, 1027 FF, 1057 FF, 1094 F, 1120 m, 1162 F, 1203 F, 1236 FF, 1270 F, 1324 f, 1366 m, 1389 m, 1451 m, 1479 f, 2850 F, 2910 F, (2970).
- 86 - cyclo- $C_6H_{11} P(O) (Oi-C_3H_7)_2$ - 720 m, 737 m, 765 m, 777 m, 828 f, 854 m, 882 m, 887 F, 893 F, 915 m, (934), 978 FF, 1009 FF, 1155 F, (1118), 1136 F, 1173 F, 1202 F, 1234 FF, (1272), 1278 F, (1355), 1370 F, 1382 F, 1452 F, 1468 m, 2850 F, 2925 F, (2970).
- 87 - cyclo- $C_6H_{11} P(O) (OC_4H_9)_2$ - 731 m, 750 f, (786), 797 m, (817), 834 m, 855 m, 865 m, 896 f, (914), (955), 973 FF, (998), 1021 FF, 1064 FF, 1120 m, 1146 m, (1160), 1203 m, 1236 FF, 1276 m, 1380 f, (1389), (1436), 1455 F, (1463), (2860), 2930 F, (2975).
- 88 - cyclo- $C_6H_{11} P(O) (OCH_3) (Oi-C_3H_7)$ - 718 m, 738 m, (760), (765), 776 m, 794 F, 830 m, 855 m, 863 m, 894 F, 914 f, 988 FF, (1006), (1041), 1052 FF, 1104 F, (1120), 1138 m, 1174 F, 1203 F, 1237 FF, (1271), 1278 F, (1325), 1354 f, 1374 F, 1384 F, 1455 F, (1467), 2850 F, 2930 F, (2975).
- 89 - $CH_3-CH=CH-P(O) (OCH_3)_2$ - 761 F, 830 FF, 972 F, 1039 FF, 1063 FF, (1136), 1186 F, (1248), 1262 F, 1385 f, 1446 F, (1462), (1478), 1638 F, 2849 F, 2912 m, 2949 F, 2975 m.
- 90 - $CH_3 P(O) OC_4H_9, N(C_2H_5)_2$ - 652 f, 722 m, 766 F, 788 F, (808), 877 F, 903 F, (921), 945 FF, 974 F, 997 F, 1026 FF, 1063 F, 1095 m, 1141 f, 1178 F, 1204 F, 1233 FF, 1303 F, (1348), 1356 F, (1370), 1379 F, 1451 f, 1460 F, 1470 F, 2865 m, (2910), 2925 F, (2940).
- 91 - $CH_3 P(O) Oi-C_3H_7, N(C_2H_5)_2$ - 653 f, 740 m, 769 F, 790 F, 876 F, 899 F, 921 m, 943 F, 980 FF, 1028 F, 1056 m, 1107 F, 1138 m, 1177 F, 1203 F, 1231 FF, 1302 F, (1357), 1376 F, 1383 F, 1415 f, 1455 m, 1466 m, 2880 m, 2930 F, 2970 F.
- 92 - $CH_3 P(O) OCH_3, SCH_3$ - 464 F, 524 FF, 699 m, 735 F, 790 F, 877 FF, 895 FF, 965 f, 1035 FF, 1176 m, 1225 FF, 1291 F, 1311 m, (1410), 1430 m, (1450), 2851 m, (2910), 2940 m, 2954 m, 3000 m.

- 93 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{OC}_2\text{H}_5, \text{SC}_2\text{H}_5$ - 462 F, 526 FF, 649 m, 740 FF, 1675 F, (798), 877 F, 892 F, 951 FF, 1030 FF, 1093 m, 1158 m, 1222 FF, 1264 F, 1293 F, 1387 m, 1403 m, 1445 m, 1475 f, 2885 m, 2910 m, 2937 F, 2990 FF.
- 94 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{OC}_4\text{H}_9, \text{SC}_4\text{H}_9$ - 442 m, 540 FF, (719), 753 F, 781 m, (806), 877 F, 904 F, 974 FF, 1023 FF, 1060 F, 1118 f, 1147 f, (1221), 1230 FF, 1276 m, 1301 F, 1382 f, 1412 f, 1458 m, 2872 F, (2900), 2930 F, 2960 F.
- 95 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{OC}_4\text{H}_9, \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - 442 m, (502), 530 F, 569 m, 676 m, 702 F, 758 F, (781), 803 m, 870-1060 FF, 1109 m, 1140 m, 1215-1265 FF, 1292-1305 FF, 1377 f, 1407 m, 1448 m, 1489 f, 1580 ff, 1598 ff, 2875 m, 2932 F, 2960 F.
- 96 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{SC}_4\text{H}_9$ - 439 m, 464 m, 522 F, 587 m, 636 m, 692 F, 729 FF, 752 F, 772 m, 811 m, 874 FF, 894 FF, 989 FF, (1025), (1065), (1218), 1228 FF, (1265), 1290 F, 1368 m, 1408 f, 1450 m, (1455), 1494 f, 1584 ff, 1604 ff, 1812 ff, 1885 ff, 1958 ff, (2868), 2875 m, 2933 F, 2960 F, 3036 m, 3067 f, 3092 ff, (3112).
- 97 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{OCH}_3, \text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - 464 m, (476), (517), 524 F, 568 m, 621 ff, 675 f, 700 F, 736 F, 746 m, 792 F, 873 F, 889 FF, 1030 FF, 1171 m, (1197), 1225 FF, (1240), 1290 F, (1370), 1402 m, 1450 m, 1491 m, 1595 ff, 1601 ff, 1770 ff, 1820 ff, 1890 ff, 1960 ff, 2853 f, 2928 m, 2957 m, 3000 m, 3040 m, 3072 f, 3095 f, (3110).
- 98 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{SCH}_3$ - 442 F, 524 F, 585 F, 697 F, 731 F, 754 F, 816 F, (826), 891 FF, 897 FF, (962), 995 FF, 1072 m, 1113 ff, 1151 ff, 1227 FF, 1293 F, 1313 m, 1372 m, 1402 m, 1450 F, 1500 f, 1585 ff, 1605 ff, 2848 f, 2897 f, (2928), 2940 m, (2961), 3015 m, 3042 m, 3073 f, 3100 f, (3120).
- 99 - $\text{C}_2\text{H}_5 \text{P}(\text{O}) \text{Cl}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ - 654 m, 681 F, 751 F, 772 F, 986 FF, 1032 F, 1064 m, 1103 ff, (1150), 1174 F, 1224 FF, 1245 FF, 1266 FF, 1292 FF, 1382 f, 1406 m, 1462 F, (1480), 2810 f, (2865), 2890 F, 2940 F.
- 100 - $i\text{-C}_3\text{H}_7 \text{P}(\text{O}) \text{Cl} \text{N}(\text{CH}_3)_2$ - 658 F, 683 m, 735 F, 881 m, 934 f, 984 FF, 1037 F, 1065 m, 1085 f, 1105 ff, 1179 F, 1246 FF, (1275), 1295 F, 1368 f, 1389 f, 1465 F, 1480 F, 2825 f, (2900), 2940 F, (2975).
- 101 - $\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{11} \text{P}(\text{O}) \text{Cl} \text{N}(\text{CH}_3)_2$ - (672), 704 F, (725), (753), 759 m, 786 ff, 804 ff, 823 m, 851 m, 883 m, 916 f, 978 FF, (998), 1041 f, 1062 m, 1114 m, (1146), 1169 F, (1179), 1239 FF, (1272), 1288 FF, 1453 F, (1475), 2840 F, 2875 F, 2910 F.
- 102 - $\text{CH}_3 \text{P}(\text{O}) \text{Cl} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ - (474), 490 F, 512 F, (537), 656 F, 669 m, 766 F, 792 F, 896 F, 924 f, 950 F, 1026 F, 1064 m, 1100 m, 1166 F, 1201 F, 1245 FF, 1302 F, (1350), (1363), (1370), 1382 F, 1413 m, 1467 m, 2880 m, 2890 m, 2935 F, 2975 F.
- 103 - $i\text{-C}_3\text{H}_7 \text{P}(\text{O}) \text{Cl} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ - 654 m, 710 F, 792 F, 880 m, 921 f, 950 F, 1025 FF, 1036 F, 1064 m, 1078 f, 1085 f, 1103 m, 1169 F, 1204 F, 1248 FF, 1295 f, (1353), (1370), 1383 F, (1455), (1463), 1472 F, 2875 m, 2930 F, 2975 F.
- 104 - $\text{C}_2\text{H}_5 \text{P}(\text{O}) \text{Cl} \text{N}(\text{CH}_3)_4$ - 707 F, 747 F, 773 m, 871 f, 912 f, 981 f, 1015 F, 1031 F, 1085 FF, 1125 F, 1196 F, 1223 F, 1263 FF, (1290), (1329), 1351 m, 1382 f, 1408 m, 1463 m, (1487), 2875 F, 2960 F, (2980).

- 105 - $\text{CH}_3 \text{P(O)} (\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ - 461 m, 502 m, (513), 631 ff, 682 F, 758 F, 787 F, 873 F, 936 FF, 1011 FF, 1054 F, 1095 F, (1165), 1180 FF, 1200 FF, 1211 FF, 1294 F, (1350), 1372 F, 2720 f, (2830), 2871 F, 2932 FF, 2971 FF.
- 106 - $\text{CH}_3 \text{P(O)} (\text{SCH}_3)_2$ - 461 F, 480 F, 533 FF, 543 FF, 697 F, 741 F, 871 F, 962 m, 1201 FF, 1285 m, 1312 m, (1402), 1423 m, 2844 ff, 2919 m, 2938 F, 2993 m.
- 107 - $\text{CH}_3 \text{P(O)} (\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ - (470), 480 F, 535 FF, (549), 648 m, 740 F, (756), (775), 874 F, 963 m, 1051 f, 1198 FF, 1260 F, 1283 F, 1372 m, 1397 m, 1447 F, (2845), 2880 m, 2918 m, 2939 F, 2974 FF, 2990 F.
- 108 - $\text{CH}_3\text{P(O)} (\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ - (463), 482 m, 537 FF, 639 m, 736 F, 774 f, 869 F, (908), 928 f, 988 ff, 1044 ff, 1068 ff, 1092 ff, 1196 FF, 1225 F, (1270), 1280 F, (1340), 1376 m, 1400 f, 1428 m, 1458 m, 2738 ff, 2870 F, 2930 FF, 2960 FF.
- 109 - $\text{CH}_3 \text{P(O)} (\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ - 463 f, 483 m, 512 f, 526 m, 542 f, 687 m, 697 f, 745 F, 869 F, 903 ff, 995 ff, 1019 m, 1062 ff, 1076 ff, 1212 FF, 1281 m, 3072 f, 3089 f,
- 110 - $(\text{CH}_3)_2 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 491 F, 696 m, 763 m, 784 F, 865 F, 906 F, 922 F, 1229 FF, (1288), 1295 F, 1410 f, 2922 f, 2998 f.
- 111 - $(\text{Cyclo-C}_6\text{H}_5)_2 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 703 f, 906 m, 913 m, (920), (1028), 1044 f, (1055), 1117 f, 1220 FF, (1231), 1256 m, 1292 f, 1455 m, 2875 m, 2950 F, (2970).
- 112 - $(\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 424 f, 435 ff, 450 ff, 468 m, 481 m, 502 m, 513 m, 527 F, 566 F, 616 ff, 653 m, 676 f, 709 m, 743 m, 750 m, 762 m, 770 f, 785 ff, 820 m, 847 m, 886 m, 910 m, 948 m, 995 m, (1035), 1070 f, 1112 m, 1170 m, 1196 m, 1233 FF, 1272 m, (1288), 1322 f, 1342 f, 2860 F, 2938 FF.
- 113 - $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 455 m, 523 FF, (543), 555 FF, 617 f, 690 FF, (695), 725 F, 745 F, 848 ff, 935 f, 970 f, 997 m, 1027 m, 1070 m, 1118 FF, 1160 m, 1182 m, 1199 m, 1242 FF, 1255 FF, (1280), 1311 m, 1332 f, 1435 FF, 1481 m, 1590 m, 1680 ff, 1780 ff, 1822 ff, 1902 ff, 1982 ff, 2997 ff, (3018), 3029 f, 3061 m, (3080), 3147 ff, (3175).
- 114 - $\text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 488 m, 518 m, 663 m, (667), (701), 720 F, 758 F, 804 m, 877 F, 900 F, 966 m, 1000 f, 1050 m, (1068), 1094 m, 1209 m, 1245 FF, 1280 m, 1300 F, 1351 f, 1388 m, 1427 m, (1462), 1467 F, 2740 ff, 2871 F, (2900), 2931 FF, 2961 FF.
- 115 - $\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 484 m, 518 m, 663 m, 711 F, 749 F, 782 F, 883 m, 900 f, 978 f, 999 f, 1032 F, 1080 m, (1209), 1219 FF, 1249 FF, (1275), (1300), 1341 f, 1386 m, 1407 m, 1460 F, 2745 ff, (2815), 2884 F, 2913 F, 2940 F, 2969 FF.
- 116 - $\text{C}_2\text{H}_5, \text{iC}_3\text{H}_7 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 457 m, 473 m, 496 m, 509 m, 530 m, 554 f, 645 F, 668 F, 716 F, 727 F, 753 F, 887 F, 927 m, 992 m, 1020 F, (1039), 1082 f, 1160 f, 1220 FF, (1242), 1270 F, 1369 f, 1389 m, 1405 m, 1458 F, 2740 ff, 2882 F, 2911 F, 2940 F, 2975 FF.
- 117 - $\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3 \text{P(O)} \text{Cl}$ - 429 F, 483 F, 512 FF, 617 ff, 693 F, 746 F, 769 F, 885 F, 1001 ff, 1030 ff, 1070 f, 1118 F, 1163 f, (1190), (1225), 1245 FF, 1300 F, 1415 f, 1440 F, (1475), 1482 ff, 1591 m, 2916 m, 2995 m, 3030 f, 3060 m, (3080).

- 118 - C_6H_5 , C_2H_5 P(O) Cl - 494 m, 528 m, 540 m, (557), 562 F, 689 F, 719 F, 742 F, 752 F, 882 m, 968 F, 991 F, 1022 F, 1066 m, 1110 F, 1160 m, 1180 m, 1219 FF, 1245 FF, 1276 FF, (1305), 1401 m, 1432 F, 1450 m, 1479 f, 1500 ff, 1587 m, 2880 m, 2907 m, 2939 m, 2980 m, 3029 f, 3060 m, 3080 f.
- 119 - (Cyclo- C_6H_{11})₂ P(O) H - 734 f, 753 m, 823 m, 847 F, (851), 885 F, 907 m, 914 f, 938 F, (945), 968 m, 1005 f, 1047 m, 1074 m, 1085 f, 1120 m, 1179 FF, 1215 F, 1232 m, 1274 m, 1295 f, 1328 ff, 1353 ff, 1361 ff, 1456 F, 1471 f, 2310 m, 2900 m, 2975 F.
- 120 - (Cyclo- C_5H_9)₂ P(O) OCH₃ - (725), 773 F, (849), 914 F, 1040 FF, 1120 f, 1205 FF, 1256 m, 1288 f, 1323 ff, 1453 m, (1464), (2865), 2880 F, 2940 F.
- 121 - (Cyclo- C_5H_9)₂ P(O) OC₂H₅ - (728), 761 F, 855 ff, (913), 945 F, 1038 FF, 1093 m, 1160 m, 1205 FF, 1258 m, 1291 f, 1366 ff, 1367 ff, 1389 m, 1455 m, 2880 F, 2930 F, 2970 F.
- 122 - (Cyclo- C_5H_9)₂ P(O) OiC₃H₇ - (712), 745, 882 F, 910 m, 983 FF, 1035 m, 1102 F, 1134 m, 1471 m, 1205 FF, 1254 m, 1286 f, 1324 ff, (1353), 1372 m, 1382 m, 1454 m, (1465), (2875), (2910), 2950 F.
- 123 - (Cyclo- C_5H_9)₂ P(O) OCH₂-CH=CH₂ - 710 f, 815 m, 916 F, 926 F, 988 F, 1021 FF, 1100 m, (1122), (1160), 1207 FF, 1285 f, 1326 ff, 1367 ff, 1407 f, 1423 f, 1455 m, 1647 f, (2875), 2910 F, 2950 F.
- 124 - (Cyclo- C_5H_9)₂ P(O) OC₆H₅ - 688 F, 731 m, 763 F, 828 ff, 893 F, 909 FF, 1004 m, 1024 F, 1068 m, 1125 m, 1161 F, 1202 FF, 1261 m, 1282 m, 1455 m, 1491 F, 1598 F, 2875 F, (2920), 2950 F, (3050).
- 125 - (Cyclo- C_6H_{11})₂ P(O) OCH₃ - 440 m, 481 f, 493 m, 521 m, 546 m, 571 F, 623 ff, 653 ff, 712 m, 753 f, (767), 779 F, 823 m, 853 m, 889 m, 914 f, (1005), 1037 FF, 1050 FF, (1071), 1118 f, 1192 FF, 1218 FF, 1274 m, (1290), 1325 ff, 1345 ff, 1451 F, (1465), 2668 ff, 2792 ff, 2853 F, 2930 FF.
- 126 - (Cyclo- C_6H_{11})₂ P(O) OC₂H₅ - 711 m, 753 m, 773 F, 826 m, 854 F, 888 F, 895 F, 914 m, 944 FF, 1006 m, 1035 FF, 1045 FF, 1071 m, 1093 m, 1118 m, 1158 f, 1170 f, 1191 F, 1219 F, 1275 m, (1295), 1387 ff, 1325 ff, 1362 f, 1452 F, (1464), 2860 F, 2930 F.
- 127 - (Cyclo- C_6H_{11})₂ P(O) Oi- C_3H_7 - 716 m, 748 m, 767 F, 787 f, (823), 826 m, 850 m, 856 f, 887 F, 913 m, 977 FF, 1000 F, (1025), 1040 m, 1103 m, 1118 f, 1135 f, 1172 f, 1191 F, 1218 F, 1272 m, 1289 f, 1322 ff, 1355 f, 1370 m, 1381 m, 1450 F, (1460), 2850 F, 2920 F.
- 128 - (Cyclo- C_6H_{11})₂ P(O) OC₄H₉ - 747 m, 761 f, 780 m, (800), 819 m, (850), 856 m, 888 F, 893 F, 913 m, (957), 972 F, 1024 FF, 1060 F, 1117 m, 1142 f, 1190 F, 1219 F, 1273 m, 1322 ff, 1353 ff, 1376 ff, 1451 F, (1463), 2848 F, 2925 F.
- 129 - (Cyclo- C_6H_{11})₂ P(O) Cyclo- C_6H_{11} - 737 f, 751 m, 791 m, 816 m, 823 m, 832 m, 851 f, 869 m, 891 m, 915 f, 986 F, (1008), 1013 F, 1037 F, (1044), 1072 f, 1118 m, 1152 f, 1191 F, 1220 F, 1275 m, (1293), 1325 ff, (1360), 1373 f, 1455 F, (1466), 2870 F, 2940 F.
- 130 - (Cyclo- C_6H_{11})₂ P(O) O CH₂-CH=CH₂ - 724 ff, 736 ff, 753 f, 767 f, 804 m, 826 F, 830 F, (851), 856 F, 916 FF, 927 F, 988 FF, 1019 FF, (1040), 1071 m, 1096 F, 1116 m, 1158 f, (1172), 1290 F, (1204), 1220 F, 1273 m, 1323 ff, 1356 ff, 1406 ff, 1422 f, 1452 F, (1464), 1646 f, 2880 F, 2955 F, 3070 ff.

- 131 - (Cyclo-C₆H₁₁)₂ P(O) OC₆H₅ - 687 m, 705 ff, 825 f, 851 f, 857 f, 888 F, 894 F, 910 FF, 1004 f, 1025 m, 1040 ff, 1070 f, 1117 f, 1163 m, 1176 f, 1201 FF, 1231 F, 1275 m, 1322 ff, 1451 m, 1492 m, 1595 m, 2850 m, 2925 F, 3040 ff.
- 132 - CH₃, C₆H₅ P(O) OCH₃ - 444 m, 481 m, 661 f, 713 f, (722), (751), (769), (775), 787 FF, 801 FF, 876 FF, 897 m, 913 F, 962 f, (1000), 1038 FF, 1090 m, 1180 m, (1207), (1220), 1234, 1302 F, 1349 f, 1380 f, 1418 m, 1461 F, 2843 m, 2871 F, 2901 F, (2932), 2952 FF, 2960 FF.
- 133 - CH₃, C₆H₅ P(O) OCH₃ - 475 F, 514 F, (671), 693 F, 737 FF, 754 FF, 790 F, 877 F, 892 FF, 1037 FF, 1120 F, 1180 F, 1232 FF, 1294 F, 1435 F, 1459 m, 1480 m, 1690 F, 1785 ff, 1830 ff, 1911 ff, 1980 ff, 2711 ff, 2845 m, 2919 m, 2949 F, 2990 F, (3010), 3058 m, 3078 m, 3150 ff.
- 134 - CH₃, C₆H₅ P(O) O Cyclo-C₆H₁₁ - 498 FF, 513 FF, 543 f, 694 F, 730 FF, 773 F, (787), 813 ff, 826 m, 878 FF, (893), 903 FF, 988 FF, 1015 F, 1036 F, 1062 m, 1117 F, 1150 m, (1175), (1180), 1229 FF, 1298 F, 1329 ff, 1372 m, 1423 m, 1431 F, 1442 F, 1460 f, 1500 f, 1588 m, 1770 ff, 1810 ff, 1810 ff, 1900 ff, 1970 ff, 2857 F, (2901), 2931 F, 2981 m, 3011 f, 3021 f, 3056 m, 3075 f, 3146 ff.
- 135 - C₂H₅, C₆H₅ P(O) OCH₃ - 477 m, 497 m, 513 m, 523 m, 535 m, 558 m, 679 m, 690 F, 725 F, 745 F, 759 F, 788 F, 798 F, 826 F, 877 f, 893 f, 998 m, 1036 FF, 1124 F, 1134 F, 1179 F, 1217 F, 1239 F, 1257 F, (1310), 1332 ff, 1382 ff, 1410 m, 1432 F, 1452 F, 1479 f, 1589 m, 1645 ff, 1835 ff, 1905 ff, 1975 ff, 2849 m, 2912 m, 2948 F, 2976 F, (3010), 3054 m, (3075), 3142 ff.
- 136 - C₂H₅, C₆H₅ P(O) OC₂H₅ - 494 m, 505 m, (521), 538 F, (559), 682 m, 697 F, 714 m, 730 F, 758 F, 781 F, 951 FF, 1000 F, 1025 FF, 1044 FF, 1100 m, 1120 F, 1161 m, 1219 FF, 1240 F, (1270), (1310), 1395 m, 1438 F, 1458 m, 1479 f, 1591 m, 2885 m, 2907 m, 2942 F, 2980 F, (3025), 3058 m, 3078 f, (3150).
- 137 - CH₃, C₁₀H₇ P(O) OCH₃ - 456 m, 468 m, (490), 523 f, 533 f, 544 f, 625 ff, 651 ff, 658 ff, (730), 737 F, 770 F, 787 F, 799 F, 823 f, 862 f, (881), 890 F, 952 ff, 989 m, 1040 FF, 1150 m, 1167 f, 1182 f, 1209 m, 1234 FF, 1302 m, 1340 f, 1415 f, 1445 f, 1510 m, 1592 ff, 2846 m, (2910), 2945 m, 2985 f, 3008 f, 3048 m, 3060 m, 3082 f, (3100).
- 138 - (Cyclo-C₆H₁₁)₂ P(O) N(C₂H₅)₂ - 739 m, (750), 766 f, 786 f, 825 m, 849 m, (884), 895 m, 912 m, 940 F, 1000 m, 1117 m, (1170), 1201 F, 1223 FF, (1231), 1274 f, 1322 ff, 1354 ff, 1451 F, 2850 F, 2925 FF.
- 139 - (Cyclo-C₆H₁₁)₂ P(O) N(CH₂)₄ - 450 ff, 477 ff, 503 ff, 522 ff, 539 m, 567 F, 623 f, 636 m, 651 f, (730), (746), 757 m, 817 m, 847 m, 888 m, 914 f, 1010 F, 1075 FF, 1110 m, 1180 FF, (1197), 1214 FF, 1272 f, 1289 ff, 1320 ff, 1342 f, 2853 F, 2931 FF, 2968 m.
- 140 - CH₃, C₆H₅ P(O) N(C₂H₅)₂ - 466 m, 490 m, 643 f, 680 m, (720) 737 F, 780 F, 866 F, (873), (885), 900 F, 929 F, (958), 1016 F, 1052 m, 1084 m, (1098), (1172), (1195), 1204 FF, (1210), 1291 F, 1343 m, 1375 F, 1410 m, 1452 F, 2340 ff, 2435 ff, (2650), 2725 ff, 2869 F, 2902 F, 2929 FF, 2961 FF.
- 141 - CH₃, C₆H₅ P(O) N(CH₂)₄ - 469 m, 488 m, 519 m, 612 f, (680), (722), 739 m, 761 m, 802 m, 879 F, 906 F, 930 FF, 995 F, 1080 F,

- 1175 F, (1200), 1210 F, 1231 FF, (1269), 1292 F, 1348 F, 1376 f, 1412 m, 1455 F, 2868 F, (2900), 2927 FF, 2955 FF.
- 142 - $(C_2H_5O)_2$ P(S) Cl - (461), 487 FF, 657 FF, 672 FF, (802), 817 FF, (825), 972 FF, 1017 FF, 1035 F, 1100 F, 1160 F, 1293 f, 1396 m, 1442 m, 1475 m, 1825 ff, 2870 f, 2909 m, 2941 m, 2981 F, (2990).
- 143 - CH_3O , C_2H_5O P(S) Cl - 660 F, 672 F, 700 F, 725 F, 796 F, 832 F, 973 F, 1024 FF, (1052), 1100 m, 1158 m, (1178), 1282 f, 1391 m, 1448 m, 1460 m, 1475 m, (2910), (2950), 2970 m.
- 144 - $(C_2H_5O)_3$ P(S) - 472 m, (490), 617 m, 638 m, 795 F, 829 FF, 974 FF, 1038 FF, (1070), 1103 F, 1169 F, 1300 f, (1380), 1398 F, 1445 m, 1479 m, 1850 ff, 2877 f, 2904 F, 2935 F, 2982 FF.
- 145 - $(CH_3O)_2$ P(S) $N(CH_3)_2$ - 435 m, 472 m, 590 m, 748 F, 809 FF, 825 FF, 998 FF, 1039 FF, 1087 FF, 1186 F, 1260 f, 1301 F, (1440), 1452 F, 1460 F, (1477), 1857 ff, 2819 m, 2849 F, 2898 F, 2950 F, 3002 F.
- 146 - $(CH_3O)_2$ P(S) $N(CH_2)_4$ - 413 m, 442 f, 475 f, 647 F, 770 F, (800), 817 FF, 912 m, 966 f, 1034 FF, 1059 FF, 1094 FF, 1120 F, 1182 F, 1202 F, 1245 F, 1300 f, 1339 f, 1352 m, 1451 F, (1460), 1850 ff, 1839 F, 2870 FF, 2941 FF, 2970 FF, (3000).
- 147 - CH_3 P(S) Cl OCH_3 - 468 FF, 631 FF, 779 FF, 794 FF, 890 FF, 910 FF, 1033 FF, 1171 F, 1297 F, 1403 m, 1438 m, 1451 m, (1458), 2852 f, (2908), 2929 m, 2959 F, 3007 m.
- 148 - CH_3 P(S) Cl OC_2H_5 - 476 F, 633 FF, 765 F, 790 F, 889 FF, 903 FF, 958 FF, 1024 FF, 1093 m, 1154 m, 1292 F, 1386 m, 1400 m, 1440 m, 1469 f, 2878 f, 2912 m, 2928 m, 2945 m, 2995 F.
- 149 - CH_3 P(S) Cl OC_3H_7 - 448 m, 478 FF, 635 FF, 734 m, 754 f, 790 F, 825 m, 895 F, 925 F, 1001 FF, 1020 FF, 1059 F, 1100 f, 1151 f, 1260 f, 1301 f, 1396 m, 1410 m, 1436 f, 1461 m, 2859 f, 2882 m, 2893 m, 2924 m, 2941 F, 2982 FF.
- 150 - CH_3 P(S) Cl OC_4H_9 - 467 FF, 639 FF, 731 m, 794 F, (816), 895 F, 926 F, 982 FF, 1002 FF, 1025 FF, 1060 F, 1124 f, 1151 f, 1238 ff, 1266 ff, 1300 m, 1390 f, 1411 m, (1432), 1463 m, (2852), 2879 F, 2900 m, 2940 F, 2964 F.
- 151 - C_2H_5 P(S) OCH_3 - 462 F, 505 F, 618 FF, 636 F, 750 F, 770 F, 810 F, 930 f, (1015), 1028 FF, 1049 FF, 1178 m, 1232 f, 1278 f, 1389 f, 1403 f, (1440), 1452 F, (1460), (1475), 2848 f, 2884 m, 2918 m, 2950 F, 2985 F, (3020).
- 152 - C_2H_5 P(S) Cl OC_2H_5 - 633 FF, 669 f, 745 F, 775 FF, 805 FF, 952 FF, 1000-1050 FF, 1096 m, 1159 m, 1231 ff, 1265 ff, (1285), 1391 m, 1448 m, 2882 f, 2905 m, 2915 m, 2940 m, 2983 F.
- 153 - C_2H_5 P(S) OC_3H_7 - 450 m, 478 F, 510 F, 621 FF, 645 F, (730), 749 F, 775 F, 843 F, (876), 903 f, 993 FF, (1037), 1055 F, 1092 f, (1120), 1148 f, 1230 ff, 1258 f, (1275), 1386 m, 1450 F, (1457), 2857 f, 2882 m, (2890), (2928), 2940 F, 2970 FF.
- 154 - C_6H_5 P(S) Cl $Oi-C_3H_7$ - 653 m, (684), 687 FF, 744 FF, 775 F, 890 ff, (928), 980 FF, 997 F, 1026 f, 1055 ff, 1044 ff, 1097 F, 1108 F, 1139 f, 1158 ff, 1179 f, 1260 ff, 1271 ff, 1303 f, 1331 f, 1372 f, 1383 f, 1438 F, (1463), 1482 f, 1585 f, (2950), 2990 f, 3070 f.

- 155 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} (\text{OCH}_3)_2$ - 453 (f), 461 f, 591 F, 607 m, 762 FF, 798 FF, 903 FF, 1028 FF, 1053 FF, 1170 F, 1295 F, 1402 m, 1433 F, 1448 m, 2850 m, (2910), (2930), 2954 F, 3000 F.
- 156 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ - 461 f, 604 m, (621), 752 FF, 799 F, 908 FF, 959 FF, 1033 FF, 1058 FF, 1100 F, 1161 F, 1301 m, 1392 m, 1413 m, 1442 m, 1472 m, (2873), 2903 F, 2936 m, 2985 F.
- 157 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} (\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ - 610 F, 733 F, 789 F, (820), 912 FF, 995 FF, 1062 FF, (1100), (1120), 1155 f, (1168), 1262 m, 1285 f, 1303 F, 1391 m, 1415 m, 1440 f, 1463 F, (2860), 2885 F, (2945), 2970 F.
- 158 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} (\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$ - 462 f, 481 m, 605 F, 631 f, 652 ff, 690 ff, 750 F, 794 F, (890), 910 F, 982 FF, 1006 FF, 1112 F, 1145 F, 1180 F, 1250 ff, 1302 m, (1360), 1380 F, (1388), 1420 m, 1454 m, 1468 m, 2821 ff, 2872 m, 2932 F, 2979 FF.
- 159 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} (\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ - 610 m, 726 m, 778 F, 795 F, (812), (885), 916 FF, 980 FF, 1027 FF, (1045), 1069 FF, 1122 m, 1151 f, (1167), 1238 f, 1268 f, 1305 m, 1382 f, 1415 f, 1432 ff, 1468 F, (2850), 2880 F, (2895), 2940 F, 2968 FF.
- 160 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} (\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ - 523 m, 568 f, 589 f, 625 m, 677 f, 697 F, 735 F, 781 F, 803 F, 816 F, (826), 896 FF, 1000 FF, (1018), (1028), (1060), (1090), 1206 F, 1216 F, 1240 m, 1293 m, 1368 m, 1401 f, 1450 m, 1491 f, 1584 ff, 1601 ff, 1713 ff, 1812 ff, 1882 ff, 1958 ff, 2895 f, (2935), 2955 f, 3018 f, 3041 m, 3074 m, 3099 f, (3115).
- 161 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} \text{OCH}_3$, $\text{Oi-C}_3\text{H}_7$ - 460 m, 476 ff, 599 F, 613 f, 746 F, 764 F, 799 F, (880), 909 FF, 993 FF, 1055 FF, 1109 F, 1143 F, 1180 F, 1302 F, 1379 F, 1415 m, 1453 m, 1460 m, 2948 f, 2879 f, (2908), 2940 F, 2979 F.
- 162 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} \text{OCH}_3$, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - 450 f, 491 ff, 573 m, 613 m, (625), (677), 697 F, 741 F, 769 F, 794 F, (813), 899 FF, 1000 FF, 1029 F, 1049 FF, 1172 m, 1207 m, 1241 f, 1295 F, 1369 m, 1402 m, (1435), 1450 F, 1491 ff, 1587 ff, 1603 ff, 1815 ff, 1880 ff, 1960 ff, 2850 f, 2894 m, 2954 m, 3000 f, (3012), 3041 m, 3072 f, 3098 f, (3115).
- 163 - $\text{CH}_3 \text{P(S)} \text{OC}_4\text{H}_9$, $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - 490 f, 528 ff, 575 m, 617 m, 694 F, 734 F, 777 FF, (799), (812), (832), 899 F, 968 FF, 1000 FF, (1020), (1035), 1054 F, 1108 f, 1138 f, 1209 m, 1240 m, 1290 F, 1372 m, 1405 m, 1450 F, 1492 f, 1582 ff, 1602 ff, 1745 f, 1808 ff, 1875 ff, 1965 ff, (2850), 2877 F, (2890), 2932 F, 2960 FF, 3034 m, 3068 f, 3091 ff, 3112 ff.
- 164 - $\text{C}_2\text{H}_5 \text{P(S)} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ - 592 m, (608), 721 m, 752 F, 798 FF, (805), 956 FF, 1010 FF, 1028 FF, 1050 FF, 1062 FF, 1100 F, 1161 F, 1232 F, 1270 f, (1290), 1389 m, 1441 m, (1450), (1458), (1472), (2885), 2901 F, 2940 F, 2980 F.
- 165 - $\text{C}_4\text{H}_9 \text{P(S)} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ - 452 m, 493 m, 606 m, 623 m, (714), (730), 746-833 FF, 873 f, 879 f, 902 F, 950 FF, 1027 FF, (1052), 1092 F, 1157 F, 1217 m, 1245 m, 1290 f, (1300), (1350), 1390 F, 1430 F, 1441 F, 2876 F, 2902 F, 2938 FF, 2962 FF, 2983 FF.
- 166 - $\text{cyclo-C}_5\text{H}_9 \text{P(S)} (\text{OCH}_3)_2$ - 470 f, 518 f, 583 ff, 627 F, 737 m, 785 FF, 811 FF, 929 F, 1038 FF, 1060 FF, (1115), 1180 F, 1248 f, 1300 ff, 1451 F, (1461), 2845 m, 2870 F, (2920), 2950 F, (2964), (3020).

- 167 - cyclo-C₆H₁₁ P(S) (OCH₃)₂ - 448 f, 480 f, 522 m, 616 F, 633 F, 755 F, 781 F, 826 F, 856 F, 890 m, 920 ff, 1035 FF, 1063 FF, 1125 m, 1180 F, 1202 m, 1247 ff, 1278 ff, (1295), 1353 ff, 1447 F, (1460), (2800), 2858 F, (2910), 2940 FF, (2980), (3005).
- 168 - CH₂=CH-CH₂ P(S) (OCH₃)₂ - 463 f, 495 f, 569 f, 608 f, 643 F, (724), 770 FF, 784 FF, 826 FF, 856 FF, 922 F, 969 m, 995 m, 1040 FF, 1062 FF, 1182 F, 1229 m, 1309 ff, 1400 m, 1440 F, (1452), (1462), 1845 ff, 2845 m, 2904 m, 2951 F, 2988 m, (3011), (3075), 3089 f.
- 169 - CH₃ P(S) OCH₃, N(C₂H₅)₂ - 480 f, 501 m, 586 F, 687 F, 752 FF, 772 FF, 881 FF, 898 FF, 922 F, 940 F, 1021 FF, 1040 FF, (1055), 1095 m, 1171 F, 1201 F, 1295 F, (1350), 1380 F, 1413 m, 1455 F, 2839 m, 2875 F, (2890), 2940 F, 2975 F.
- 170 - CH₃ P(S) OC₃H₇, N(C₂H₅)₂ - 502 f, 595 m, 687 F, 730 m, 773 F, (820), 880 F, 904 F, 927 F, 940 F, 988 FF, 1022 FF, 1040 F, 1061 F, 1098 m, 1171 F, 1204 F, 1255 ff, 1299 F, (1350), 1376 F, 1412 m, 1456 F, 2882 F, 2932 F, 2969 F.
- 171 - C₂H₅ P(S) OCH₃ N(C₂H₅)₂ - 577 m, 679 F, 693 F, (725), 733 F, 751 F, (758), 781 FF, 918 m, 933 F, 1000 F, 1016 FF, 1043 FF, 1098 m, 1170 F, 1200 F, 1230 f, 1299 f, (1350), 1380 F, 1448 F, (1458), 2840 m, 2878 m, 2933 F, 2970 FF.
- 172 - CH₂=CH-CH₂-P(S) OC₂H₅, N(C₂H₅)₂ - 515 f, 610 m, 623 m, 633 m, 697 F, 717 f, (755), 781 FF, 816 F, 828 F, 942 F, 1015 FF, (1028), 1090 m, 1165 F, 1196 F, (1225), 1287 f, 1370 F, 1440 F, 1633 m, 2874 m, 2898 m, 2936 F, 2979 F, 3088 ff.
- 173 - CH₃ P(S) OCH₃, N(CH₂)₄ - 623 F, 754 FF, 779 FF, 889 FF, 895 FF, 958 m, 1011 FF, 1036 FF, 1079 FF, 1112 FF, 1175 F, 1195 F, 1235 m, 1295 F, 1328 m, 1356 m, 1411 m, 1442 m, (1450), (1478), (2840), 2868 F, 2940 F, 2968 F.
- 174 - C₂H₅ P(S) OCH₃, N(CH₂)₄ - 617 F, (730), 752 FF, (764), 789 FF, 866 ff, 909 f, 1012 FF, 1044 FF, 1078 FF, 1113 FF, 1173 F, 1194 F, 1229 m, (1260), 1291 f, 1330 f, 1347 m, 1378 f, 1409 f, 1444 m, (1455), 2832 m, 2865 F, (2915), 2932 FF, 2968 FF.
- 175 - i-C₃H₇- P(S) OCH₃, N(CH₂)₄ - 503 m, 612 F, 637 f, 723 F, 754 F, 778 F, 886 m, 911 f, (925), 1013 FF, 1028 FF, 1041 FF, 1081 F, 1120 F, 1178 m, 1196 F, 1245 m, 1258 m, 1295 f, 1331 f, 1350 f, 1366 f, 1386 f, 1449 F, (1455), 2839 m, 2870 F, (2890), 2938 F, 2969 F.
- 176 - cyclo-C₄H₉ P(S) OCH₃, N(CH₂)₄ - 548 F, 590 f, 630 F, (733), (760), 778 FF, 916 m, 1011 FF, 1030 FF, 1079 FF, 1122 F, 1178 m, 1198 F, 1238 m, 1294 f, 1329 f, 1347 f, 1441 m, (1450), (1480), 2833 m, 2865 F, (2910), 2958 FF.
- 177 - cyclo C₆H₁₁ P(S) OCH₃, N(CH₂)₄ - 551 m, 635 F, 654 m, 752 m, (763), (775), 780 F, 824 m, 855 F, 889 m, 910 m, 1010 FF, 1027 FF, 1048 F, 1048 F, 1078 FF, 1119 F, 1173 m, 1199 F, 1235 m, 1270 f, 1291 f, 1330 f, 1345 f, 1441 F, (1455), 1478 f, (2800), 2856 F, 2929 FF, 2968 F.
- 178 - CH₃ P(S) OCH₃, N(CH₂)₄O - 561 F, 619 F, 702 F, 770 FF, 843 m, 889 FF, 897 FF, 917 F, 956 FF, (1028), 1032 FF, (1069), 1073 F, 1111 FF, 1159 F, 1258 F, 1300 F, 1328 m, 1341 m, 1370 m, 1412 m, 1445 F, (1455), 2681 ff, 2730 ff, 2757 ff, 2851 F, 2892 F, 2907 F, 2961 F.

- 179 - C_2H_5 P(S) OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ - 561 m, 617 m, 699 m, (738), 752 F, 787 FF, 844 f, 906 F, (940), 953 FF, 993 F, 1012 FF, 1039 FF, 1071 F, 1110 F, (1120), 1159 F, 1228 f, 1251 F, 1291 m, 1330 f, 1364 m, 1381 m, 1444 m, 1686 ff, 1746 ff, 2760 ff, 2858 F, 2892 F, 2910 F, 2939 F, 2968 F, (2975).
- 180 - C_6H_5 P(S) OC_2H_5 , $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ - 581 f, 627 m, 689 m, 711 F, 724 F, 744 m, (771), 780 m, 843 ff, 912 m, 958 F, 1031 F, 1079 m, 1113 F, 1158 m, 1256 m, 1294 f, 1368 f, 1385 f, 2854 F, 2895 m, 2910 m, 2965 F, (2975), (3010), 3025 f, 3062 f, 3081 f.
- 181 - CH_3 P(S) OC_4H_9 , SC_4H_9 - 467 m, 485 m, 515 m, 630 F, 722 m, 742 f, 774 F, 800 f, 880 F, 909 F, 970 F, 1020 FF, 1058 F, 1118 f, 1145 f, 1229 f, 1274 f, 1293 m, 1381 m, 1410 m, 1430 f, 1455 m, 2872 F, 2930 F, 2960 FF.
- 182 - C_2H_5 P(S) OC_3H_7 , SC_4H_9 - 493 f, 517 m, 623 FF, 647 m, 736 F, 768 FF, 836 FF, 899 f, 910 f, 985 FF, (1000), (1020), 1038 F, 1060 F, 1095 f, 1148 ff, 1227 ff, (1260), 1272 f, (1290), 1380 m, 1405 f, 1452 F, 2876 F, 2932 F, 2973 F.
- 183 - CH_3 P(S) Cl $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ - 443 FF, 494 m, 513 f, 608 F, 620 m, 697 F, 769 F, 781 F, 891 F, 922 m, 949 F, 1020 FF, 1060 m, 1092 m, 1159 F, 1199 F, 1296 F, 1365 m, 1379 F, 1405 m, 1444 F, (1455), 2872 m, 2892 m, 2934 F, 2974 F.
- 184 - CH_3 P(S) Cl $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ - 483 FF, 574 f, 641 F, 710 f, 752 m, 776 F, (806), 885 F, 915 m, 962 f, 1016 F, 1084 FF, (1120), 1196 F, 1238 m, 1295 F, 1332 m, 1349 m, 1410 m, 1444 m, 1465 f, 1479 f, 2871 F, (2928), 2949 F, 2972 FF.
- 185 - C_2H_5 P(S) $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ - 504 FF, 629 FF, 723 F, 756 F, 769 FF, 865 f, 912 f, 1012 F, 1029 F, 1080 FF, (1115), 1192 F, 1238 m, 1296 f, 1333 f, 1349 m, 1381 f, 1405 f, 1448 m, (1465), 1480 f, 2870 F, 2934 F, 2945 F, 2972 FF.
- 186 - $i\text{-C}_3\text{H}_7$ P(S) Cl $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ - 481 F, 513 F, 613 F, (714), 730 FF, 758 F, (870), 880 m, 910 m, (928), 958 F, 1012 F, 1032 F, 1080 FF, (1160), (1120), 1193 F, 1248 m, 1294 ff, 1331 f, 1347 m, 1366 f, 1385 f, 1449 F, (1460), 1478 f, 2874 F, (2915), 2934 F, 2971 FF.
- 187 - cyclo C_5H_9 P(S) Cl $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ - 648 m, 850 f, 910 m, 1011 F, 1082 FF, 1122 FF, 1195 F, 1239 m, 1295 f, 1335 f, 1349 m, 1443 m, (1455), (1465), 2872 F, (2915), 2968 FF.
- 188 - cyclo C_6H_{11} P(S) Cl $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ - 432 m, 471 F, 502 F, 533 m, 648 F, 746 f, 766 F, 823 m, 848 m, 879 f, 906 f, 1008 F, 1077 FF, 1112 F, 1170 m, 1194 F, 1238 m, 1265 f, 1289 f, 1330 f, 1341 m, 1444 F, (1455), 1479 f, 2800 f, 2852 F, 2930 FF, 2970 F.
- 189 - CH_3 P(S) Cl $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ - 571 m, 630 m, 700 f, 771 m, 845 f, 883 m, 926 m, 960 FF, 1010 f, (1070), 1081 m, 1114 F, 1141 m, (1210), 1257 m, 1292 m, 1315 f, (1345), 1362 f, (1390), 1400 f, 1446 m, 2855 F, 2890 m, 2912 m, 2965 F, (3000).
- 190 - C_2H_5 P(S) Cl $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ - 480 m, 490 m, (568), 573 F, 613 f, 631 F, (692), 703 m, 715 m, 741 F, 762 FF, 841 f, 910 F, 957 FF, 1000 m, 1029 m, (1070), 1079 F, 1113 FF, 1141 F, 1208 f, 1233 f, 1252 F, 1291 m, 1315 f, 1340 f, 1362 m, (1372), 1388 f, (1400), 1449 F, 1965 ff, 2682 ff, 2710 ff, 2728 ff, 2757 ff, 2859 F, 2894 F, 2918 F, 2940 m, 2970 F.

- 191 - C_6H_5 P(S) Cl $N(CH_2)_4O$ - 488 F, 583 ff, 643 f, 662 m, 685 m, 714 f, 732 F, 751 m, 820 ff, 845 f, 912 m, 958 F, 1010 ff, 1048 f, 1079 m, 1106 F, 1112 F, 1152 m, 1185 ff, 1221 f, 1256 m, 1292 f, 1363 f, 1381 f, 2856 m, 2895 f, 2915 m, 2930 f, 2967 m, 3062 f, 3080 f.
- 192 - C_2H_5 P(S) Cl $N(C_2H_5)_2$ - 415 m, 455 m, 476 F, 506 m, 598 FF, 686 m, 696 m, 735 F, 763 FF, 781 FF, 918 f, 940 F, 1003 F, 1019 FF, 1059 m, (1072), 1093 m, 1162 F, 1201 F, 1227 f, 1252 ff, 1290 m, (1368), 1378 F, 1444 F, (1452), (2835), 2875 m, (2890), 2938 F, 2976 FF,
- 193 - C_2H_5 P(S) $(N(C_2H_5)_2)_2$ - 576 m, 671 F, 685 F, 730 F, 766 F, (780), 824 f, (920), 930 FF, (1000), 1011 FF, 1058 m, 1098 m, (1161), 1172 FF, 1196 F, 1230 f, 1290 m, (1350), 1375 F, 1405 f, 1448 F, 2870 F, 2930 F, 2969 FF.
- 194 - CH_3 P(S) $N(C_2H_5)_2$, $N(CH_2)_4$ - 610 F, 681 F, 755 F, 786 m, 876 F, 884 F, (918), 931 F, 993 FF, 1018 FF, 1057 FF, 1090 FF, (1110), 1170 F, 1198 F, (1235), 1286 F, 1321 f, 1343 m, 1372 F, 1408 m, 1448 m, (1455), 2869 F, 2931 F, 2970 FF.
- 195 - CH_3 P(S) SC_4H_9 , $N(C_2H_5)_2$ - 476 m, 497 m, 610 F, 676 F, 756 F, 784 m, 880 F, 932 F, 1015 F, 1060 m, (1070), 1095 m, 1164 F, 1198 F, 1221 f, (1275), 1295 m, (1345), 1375 F, 1409 m, 1452 F, 2868 F, (2890), 2976 F, 2962 F.
- 196 - C_2H_5 P(S) SC_4H_9 , $N(C_2H_5)_2$ - 508 FF, 595 F, (613), 677 F, 719 F, 755 F, 778 F, 873 ff, 930 F, 1018 FF, 1060 m, (1072), 1096 m, 1166 F, 1199 F, 1226 f, 1272 f, 1293 m, (1350), 1379 F, 1409 f, 1450 F, 2873 F, (2920), 2926 F, 2965 F.
- 197 - CH_3 P(S) Cl SC_4H_9 - 433 F, 505 F, 651 F, 720 f, 742 f, 766 F, 893 F, 1025 ff, 1048 ff, 1097 ff, 1228 f, (1278), 1289 m, (1345), 1381 m, 1402 m, 1402 m, 1428 f, 1455 m, (2865), 2871 F, 2930 F, 2960 F.
- 198 - C_2H_5 P(S) Cl SC_4H_9 - 439 m, (476), 521 F, 633 F, 667 m, 730 F, (744), 763 F, 796 f, (818), 897 f, 970 m, 999 F, 1028 F, 1053 f, 1092 f, 1225 f, 1270 f, 1290 f, 1379 m, 1397 m, 1445 F, (1450), 2971 F, 2930 F, 2955 F.
- 199 - $(cyclo-C_6H_{11})_2$ P(S) Cl - 434 ff, 450 f, 482 m, 513 F, 529 f, 639 ff, 653 F, 737 f, 763 m, 818 f, 848 f, 885 f, 908 ff, 992 f, 1038 ff, 1068 ff, 1109 ff, 1166 ff, 1171 ff, 1190 f, 1263 ff, 1288 ff, 1340 ff, 1444 m, 2855 F, (2905), 2932 FF.
- 200 - $(cyclo-C_6H_{11})_2$ P(S) H - 458 ff, 505 ff, 519 f, (619), 629 F, (645), 744 m, 816 f, 837 f, (862), 873 m, 908 m, 994 f, 1035 ff, 1068 ff, 1110 f, 1167 ff, 1188 ff, 1262 ff, 1338 ff, 2285 f, 2854 m, (2905), 2930 FF.
- 201 - $(cyclo-C_6H_{11})_2$ P(S) (OH) - 420 ff, 438 ff, 476 f, 526 f, 537 m, 623 F, 738 m, 758 F, 817 m, (835), 847 m, 884 F, 904 F, (912), 1000 m, 1042 f, 1071 f, 1115 m, 1170 f, 1199 ff, 1268 ff, 1290 ff, (1325), 1342 ff, 1448 m, 2672 ff, (2800), 2860 F, 2930 FF, (3010), 3560 F.
- 202 - $(cyclo-C_6H_{11})_2$ P(S) OCH_3 - 477 f, 528 f, 539 m, 625 F, 725 m, (735), (754), (763), 771 F, 820 m, 849 m, 880 m, 904 f, 992 m, 1028 F, (1038), (1061), 1108 f, 1162 f, 1190 ff, 1262 ff, 1283 ff, (1320), 1338 ff, 2852 F, 2925 FF.
- 203 - $(cyclo-C_6H_{11})_2$ P(S) $N(CH_2)_4$ - 420 f, 461 f, 483 f, 522 m, 550 m, 625 m, 636 F, (651), 725 f, 755 F, (763), (784), 816 m, 847 m, 885 m, 903 m,

- 1000 F, 1062 F, (1105), 1110 m, 1162 m, 1170 m, 1189 m, 1235 ff, 1260 f, 1283 f, (1322), 1338 m, 2660 f, 2852 F, 2932 FF, (2965).
- 204 - (cyclo-C₆H₁₁)₂ P(S) SCH₃ - 435 f, 447 f, 481 m, 516 F, 527 m, 642 F, (658), 700 f, 735 m, 752 F, 784 ff, 815 m, 845 m, 881 m, 902 f, 989 f, 1030 f, 1062 f, 1101 m, 1161 m, 1185 f, 1260 f, 1282 f, 1334 f, 2665 f, 2792 f, 2851 F, 2927 FF.
- 205 - CH₃, C₄H₉ P(S) Cl - 462 FF, 484 F, 521 m, 527 m, 620 FF, 620 m, 634 F, 709 F, 744 F, 761 F, (774), (787), (874), 882 F, 900 F, 919 F, 960 f, 1000 f, 1041 m, 1085 m, 1177 ff, 1191 ff, 1210 f, 1289 F, 1340 ff, 1379 m, 1401 F, 1457 F, 2871 F, (2900), 2932 F, 2960 FF.
- 206 - CH₃, C₄H₉ P(S) OCH₃ - (571), 595 F, 607 F, 705 m, 746 F, 767 FF, 788 FF, 866 F, 893 FF, 905 FF, 961 m, (1000), 1032 FF, (1050), 1090 m, 1174 m, 1216 m, 1292 F, 1345 ff, 1380 f, 1410 m, 1458 F, 2735 ff, 2839 m, 2871 F, (2900), 2937 FF, 2959 FF.
- 207 - CH₃, C₄H₉ P(S) SCH₃ - 463 F, 488 F, (599), 609 FF, 623 F, 700 F, (716), 735 F, 752 F, 777 m, 874 F, 896 F, 906 F, (912), 962 m, 1000 ff, 1047 m, (1062), 1090 m, 1179 ff, 1211 f, 1288 m, 1312 f, 1343 ff, 1380 f, 1407 m, 1458 m, 2735 ff, (2832), (2862), (2879), 2900), 2925 F, 2958 F.
- 208 - CH₃, C₆H₅ P(S) Cl - 464 f, 489 m, (522), 613 m, 637 FF, 684 F, 713 F, 739 F, 767 F, 886 FF, 897 FF, 991 f, 1020 ff, 1065 ff, 1090 F, 1107 F, 1155 ff, 1171 ff, 1290 m, 1308 m, 1330 ff, 1408 F, 1430 F, 1473 m, 1570 ff, 1581 f, 1670 ff, 1772 ff, 1815 ff, 1900 ff, 1965 ff, 2060 ff, 2912 m, 2990 m, 3022 ff, 3056 m, 3075 f, 3145 ff.
- 209 - CH₃, C₆H₅ P(S) OCH₃ - 494 m, 609 F, 688 F, 710 F, 739 FF, 759 FF, 778 F, 888 FF, 896 FF, 1031 FF, 1102 F, 1172 m, 1290 m, 1307 m, 1339 ff, 1410 m, 1430 F, 1449 m, (1452), 1473 m, 1570 f, 1584 f, 1790 ff, 1820 ff, 1905 ff, 1970 ff, 2079 ff, 2839 m, (2900), 2913 m, 2941 F, 2984 m, (3005), 3055 m, 3074 f, 3143 ff.

Tableau 20

Fréquences de la vibration de valence P(O)

Composés	$\Sigma \sigma^*$	$\nu_{calc.}$	$\nu_{obs.}$	Δ	Composés	$\Sigma \sigma^*$	$\nu_{calc.}$	$\nu_{obs.}$	Δ
1	5,64	1295	(1295) 1283	0 - 12	8	5,64	1295	1295 1282	0 - 13
2	5,64	1295	(1298) 1280	+ 3 - 15	9	5,64	1295	1300 1282	+ 5 - 13
3	5,75	1298	1296 1284	- 2 - 14	10	5,64	1295	(1296) 1279	+ 1 16
4	5,75	1298	1302 1283	+ 4 - 15	11	5,64	1295	1295 1282	0 - 13
5	5,75	1298	1300 1284	+ 2 - 14	12	5,64	1295	1295 1281	0 - 14
6	5,75	1298	1303 1283	+ 5 - 15	13	3,19	1257	1257	0
7	5,64	1295	1292 1280	- 3 - 15	14	3,19	1257	1254	- 3
					15	3,19	1257	1257	0

Composés	$\Sigma\sigma^*$	$V_{calc.}$	$V_{obs.}$	Δ	Composés	$\Sigma\sigma^*$	$V_{calc.}$	$V_{obs.}$	Δ
16	3,19	1257	1255	- 2	45	4,97	1278	1275	- 3
17	3,19	1257	1253	- 4	46	4,97	1278	1269	- 9
19	3,30	1260	1255	- 5	47	4,97	1278	1276	- 2
20	3,30	1260	1253	- 7	48	4,40	1263	1263	0
21	4,05	1279	1275	- 4	49	4,29	1260	1259	- 1
			1260	- 19	50	4,29	1260	1266	+ 6
22	4,05	1279	1279	0	51	4,29	1260	1263	+ 3
			1264	- 15	52	4,29	1260	1266	+ 6
			<u>1254</u>	- 25	53	4,29	1260	1264	+ 4
23	4,16	1282	1278	- 4	54	4,29	1260	1263	+ 3
			1265	- 17	55	4,29	1260	1269	+ 9
			1256	- 26	56	4,19	1258	1261	+ 3
24	4,05	1279	1276	- 3				1277	+ 19
			1268	- 11	57	4,19	1258	1258	0
25	4,05	1279	1255	- 24				1278	+ 20
26	4,05	1279	1282	+ 3	58	4,19	1258	1261	+ 3
			1268	- 11				1273	+ 15
			1262	- 17	59	4,19	1258	1268	+ 10
27	3,57	1266	1257	- 9	60	4,21	1258	1282	+ 10
28	3,46	1264	1251	- 13				1268	
29	3,46	1264	1263	- 1				1244	
30	3,46	1264	1252	- 12	61	4,10	1255	1282	+ 5
			(1263)	- 3				1260	
31	3,35	1261	1252	- 9				1242	
32	3,35	1261	1253	- 8	62	4,10	1255	1280	+ 19
33	4,27	1260	1244	- 16				1274	
34	4,24	1259	1255	- 4				1241	
			1242	- 17	63	4,09	1255	1273	+ 18
35	4,27	1260	1258	- 2				(1244)	- 11
36	2,68	1243	(1253)	+ 10	64	4,25	1259	<u>1256</u>	- 3
			1225	- 18				<u>1280</u>	
37	2,68	1243	1253	+ 10	65	4,14	1256	1258	+ 2
			<u>1230</u>	- 13				<u>1277</u>	
38	1,98	1225	1214	- 11	66	4,14	1256	<u>1257</u>	+ 1
39	1,98	1225	1220	- 5				1278	
40	5,05	1280	1265	- 15	67	4,14	1256	1259	+ 3
41	4,94	1277	1265	- 12				1279	
42	4,94	1277	1268	- 9	68	2,92	1249	1248	- 1
43	4,94	1277	1266	- 11	69	2,70	1244	1243	- 1
44	5,08	1281	1276	- 5	70	2,70	1244	1241	- 3
					71	2,70	1244	1248	+ 4
					72	2,70	1244	1245	+ 1
					73	2,70	1244	1243	- 1

Composés	γ^*	λ_{max}	λ_{min}	Δ	Composés	γ^*	λ_{max}	λ_{min}	Δ
74	2.81	1247	1238	9	109	3.46	1214	1212	2
75	2.70	1244	1248	+ 4	110	2.94	1225	1229	+ 4
76	2.81	1247	1247	0	111	2.54	1215	1220	+ 5
77	2.70	1244	1241	3	112	2.64	1218	<u>1233</u>	+ 15
78	2.60	1241	1245	+ 4				1196	22
			1225	16	113	4.14	1236	1255	- 1
79	2.60	1241	1245	+ 4				1242	- 14
			1223	18	114	2.81	1222	1245	+ 23
80	2.60	1241	1245	+ 4				1209	- 13
			1225	16	115	2.65	1215	1249	
81	2.72	1244	1240	- 4				1219	+ 4
82	2.50	1239	1234	5	116	2.65	1215	(1242)	
83	2.50	1239	1237	2				1220	+ 3
84	2.77	1246	1238	8	117	3.54	1241	1245	+ 4
85	2.55	1240	1236	4	118	3.44	1238	1245	+ 7
86	2.55	1240	1234	6				1219	- 19
87	2.55	1240	1236	4	119	0.19	1179	1179	0
88	2.66	1243	1237	6	120	1.06	1201	1205	+ 4
89	3.05	1253	1262	+ 9	121	0.95	1199	1205	+ 6
90	2.03	1227	1233	+ 6	122	0.95	1199	1205	+ 6
91	2.03	1227	1231	+ 4	123	1.16	1204	1218	+ 14
92	2.91	1224	1225	+ 1				1192	- 12
93	2.80	1222	1222	0	126	1.05	1201	1219	+ 18
94	2.80	1222	1230	+ 8				1191	10
96	2.80	1222	1228	+ 6	127	1.05	1201	1218	+ 17
97	2.80	1222	1225	+ 3				1191	- 10
98	2.80	1222	1227	+ 5	128	1.05	1201	1219	+ 18
99	3.49	1240	1245	+ 5				1190	- 11
			1266		129	1.05	1201	1220	+ 19
100	3.40	1237	1246	+ 9				1191	10
101	3.44	1238	1239	+ 1	131	2.08	1228	1231	+ 3
102	3.62	1243	1245	+ 2				1201	
103	3.43	1238	1248	+ 10	132	1.33	1209	<u>1234</u>	+ 25
104	3.49	1240	1263	+ 23				<u>1207</u>	- 2
			1223	17	133	2.06	1228	1232	+ 4
105	1.36	1209	1211	+ 2	134	1.95	1225	1229	+ 4
106	2.90	1199	1201	+ 2	135	1.96	1224	<u>1239</u>	+ 15
107	2.90	1199	1198	- 1				<u>1217</u>	- 7
108	2.90	1199	1196	3	136	1.85	1222	1240	+ 18
								<u>1219</u>	3
					138	0.38	1184	1201	+ 17
								1223	
					139	0.38	1184	1214	
								1180	- 4
					140	0.55	1188	1204	+ 16

Composés	$\Sigma \sigma^*$	$V_{calc.}$	$V_{obs.}$	Δ	Composés	$\Sigma \sigma^*$	$V_{calc.}$	$V_{obs.}$	Δ
Référence					Référence				
5 (12)	5,88	1276	1270	- 6	12 (12)	7,23	1311	1315 1295	+ 4 - 16
6 "	5,78	1274	<u>1278</u> 1245	+ 4	13 "	7,23	1311	1307 1291	- 4 - 20
7 "	5,69	1271	1282 <u>1273</u> 1245	+ 2	14 "	6,53	1293	1307 1268	+ 14 - 25
8 "	6,01	1280	1280	0	15 "	6,56	1294	1278	- 16
9 "	5,68	1271	1274	+ 3	16 "	6,53	1293	1289	- 4
10 "	5,73	1273	1279 1261	+ 6 - 12	17 "	6,53	1293	1276	- 17
11 "	7,34	1314	1314 1297	0 - 17	18 "	6,53	1293	1277	- 16

Tableau 21

Fréquences de la vibration de valence P(S)

Composés	$\Sigma \sigma^*$	$V_{calc.}$	$V_{obs.}$	Δ	Composés	$\Sigma \sigma^*$	$V_{calc.}$	$V_{obs.}$	Δ
142	5,64	658	672 657	+ 14 - 1	165	2,60	596	606	+ 10
143	5,75	660	676 660	+ 12 0	166	2,72	598	627	+ 29
144	4,05	617	638 617	+ 21 0	167	2,77	598	633 616	+ 35 + 18
145	3,57	610	590	- 20	169	2,14	589	586	- 3
147	4,40	640	631	- 9	170	2,03	588	595	+ 7
148	4,29	638	633	- 5	171	2,04	588	577	- 11
149	4,29	638	635	- 3	172	2,16	590	610	+ 20
150	4,29	638	639	+ 1	181	2,80	617	630	+ 13
151	4,30	639	636 <u>618</u>	- 3 - 21	182	2,70	615	647 623	+ 8
153	4,19	637	645 <u>621</u>	+ 8 - 15	183	3,62	629	620 608	- 9
154	4,79	647	653	+ 6	192	3,52	627	598	- 29
155	2,92	600	591	- 9	193	1,26	576	576	0
156	2,70	597	604	+ 7	195	2,13	607	610	+ 3
157	2,70	597	610	+ 13	197	4,39	658	651	- 7
158	2,70	597	605	+ 8	198	4,29	657	<u>633</u> 667	- 24 + 10
159	2,70	597	610	+ 13	199	2,64	614	653 (639)	+ 39 + 25
161	2,81	599	599	0	200	0,19	561	629 (619)	+ 68
164	2,60	596	608 592	+ 12 - 4	202	1,16	575	625	+ 50

Composés	$\Sigma\sigma^*$	$v_{calc.}$	$v_{obs.}$	Δ	Composés	$\Sigma\sigma^*$	$v_{calc.}$	$v_{obs.}$	Δ
204	1,15	593	642	+ 49	Réf. 12:20	5,78	678	675 647	- 3
205	2,81	617	634 <u>620</u>	+ 17 + 3	" " 21	6,69	677	642 624	- 35
206	1,33	576	607 <u>595</u>	+ 31 + 19	" " 22	6,01	682	683	+ 1
207	1,32	594	623 <u>609</u>	+ 29 + 15	" " 23	5,68	677	683	+ 6
208	3,54	627	637	+ 10	" " 24	5,73	678	<u>708</u> 675	+ 30 - 3
209	2,06	588	609	+ 21	" " 25	7,23	699	728 701	+ 29 + 2
Réf. 12 : 19	5,88	680	669	- 11	" " 26	6,53	689	675	- 14

CONCLUSION

Notre étude spectrographique des composés organophosphorés repose sur l'analyse de plus de 200 dérivés dont la répartition en différentes familles est résumée dans le tableau suivant :

		Phosphates			Phosphonates				Phosphinates
		RO P(X) YZ		R ₂ NP(X) YZ	RP (X) YZ				R ₂ P(X)Z
Z \ Y	Y	RO	NR ₂	NR ₂	Cl	OR	NR ₂	SR	
Cl	X:O	12	8	3	20	22	6		9
	X:S	2			8	14	10	2	3
OR	X:O	6		2			2	7	18
	X:S	1					12	2	3
NR ₂	X:O	6		2			1		4
	X:S	2					2	2	1
SR	X:O							4	
	X:S								2

C'est l'absorption du groupement phosphoryle qui a été examinée en premier lieu.

Nous avons montré que la variation de la fréquence de la vibration de valence $\nu_{P(O)}$ est liée à la nature des différents substituants présents sur le phosphore, nous avons évalué les déplacements par un incrément caractéristique de chaque substituant

Cl	OR	NR	SR	R
0	-15	-33	-36	-41 cm ⁻¹

et nous sommes arrivés à la première conclusion que : peu sensible aux effets de masse, aux effets stériques et de conjugaison, c'est l'effet inducteur qui joue le rôle prépondérant sur la vibration P(O).

Grâce à cet effet, il a été possible d'établir une loi simple reliant les fréquences $\nu_{P(O)}$ et les constantes σ^* de Taft :

$$\nu_{P(O)} = 1174 + 26 \sum \sigma^* - 25 \sum x$$

(avec $\sum x$ = nombre d'atomes de Cl et de groupements SR)

et d'obtenir ainsi une répartition des fréquences phosphoryles suivant trois droites parallèles, qui mettent en évidence le décalage de fréquence introduit par les composés chlorés et les thio-esters. Ce décalage, nous l'avons montré, s'est révélé identique à celui qui peut être observé à partir des données de résonance magnétique nucléaire.

Cette équation permet soit de calculer la fréquence phosphoryle de tout composé organophosphoré si l'on connaît σ^* , soit d'obtenir la constante σ^* des substituants si l'on mesure la fréquence $\nu_{P(O)}$.

Nous avons calculé la constante σ^* du groupement SR et nous avons vérifié sa valeur à partir des pK_A d'acides acétiques substitués :

$$\sigma_{SR}^* = 1,45$$

On constate en outre que :

La bande correspondant à la vibration de valence P(O) est très intense : elle est dédoublée dans les esters chlorés et les triesters, dans les phosphonates et les phosphinates possédant un groupement éthyle ou cyclohexyle directement lié au phosphore.

La fréquence $\nu_{P(O)}$ varie dans les dérivés amidés, elle augmente dans les composés comportant les groupements $N(C_2H_5)_2$ ou pyrrolidinique par rapport au groupement $N(CH_3)_2$.

- Nous avons ensuite entrepris l'étude du groupement P(S) parallèlement à celle du groupement P(O).

L'analyse du groupement P(S) nous a permis de préciser et de corriger de nombreux travaux antérieurs. Diverses fréquences avaient été proposées pour la vibration de valence P(S), nous l'avons, pour notre part, située entre 530 et 750 cm^{-1} . Son intensité, moyenne à forte, est beaucoup plus variable que celle de l'absorption P(O).

Nous avons mis en évidence, comme en série phosphoryle, la sensibilité de la liaison P(S) aux effets inducteurs des groupements substituants et trouvé de nouveaux incréments caractérisant chaque substituant :

Cl	SR	OR	NR	R
0	20	40	50	60 cm^{-1}

L'évaluation des déplacements de fréquence établit les premières différences importantes existant entre les 2 liaisons P(O) et P(S).

Le rôle de l'encombrement stérique sur la liaison P(S) paraît assez important, nous lui attribuons les diminutions des valeurs des constantes de déplacements de fréquence et l'absence de dédoublement de l'absorption $\nu_{P(S)}$ quelquefois observé avec les 2 radicaux éthyle et cyclohexyle.

Cependant nous avons pu exprimer la fréquence $\nu_{P(S)}$ en fonction des constantes σ^* de Taft :

$$\nu_{P(S)} = 558 + 14,6 \sum \sigma^* + 18 \sum x$$

(avec $\sum x$ = nombre d'atomes de chlore ou de groupements SR)

et ainsi répartir (comme pour leurs homologues oxygénés) les fréquences P(S) suivant trois droites parallèles.

Cette relation permet de calculer la fréquence de la vibration de valence P(S) de tout composé thiophosphoré possédant cette liaison, mais aussi elle montre que le comportement des atomes de chlore et des groupements SR est ici opposé à celui observé en série phosphoryle.

Dans ce travail, nous avons vu que les deux liaisons P(O) et P(S) bien que d'apparence semblable présentent des différences considérables qui peuvent provenir des différences de volume, d'électronégativité existant entre les atomes d'oxygène et de soufre mais surtout de la nature des deux liaisons P(O) et P(S).

Les résultats qu'il a été possible d'enregistrer grâce à la spectrographie infrarouge apportent leur contribution à l'étude très vaste de la nature des liaisons P(O) et P(S).

- Dans une dernière partie, nous avons discuté des attributions des bandes P-O-C, P-C, P-N, P-S-C, P-Cl etc.

Bien que l'étude des substituants n'ait pas été notre but principal, le grand nombre de dérivés examinés nous a permis de comparer utilement les spectres par groupes de composés possédant un substituant identique.

Pour le groupement P-O-C nous avons différencié les deux liaisons P-O et O-C. En effet, bien que légèrement couplée, la liaison P-O est beaucoup plus influencée par les effets électroniques des atomes ou groupes liés au phosphore alors que la liaison O-C est influencée par la partie organique de la molécule.

Nous avons discuté l'attribution des vibrations de valence P-O. En employant la règle de LEHMANN nous avons mis en évidence pour les diesters : 2 vibrations de valence P-O très voisines l'une de l'autre entre 730 et 850 cm^{-1} , pour les monoesters une vibration de valence P-O située à la moyenne des deux fréquences de valence symétrique et antisymétrique des diesters correspondants. Nous avons montré que les vibrations de valence $\nu_{\text{P-O}}$ sont sensibles aux changements de structure de la molécule : en particulier aux changements des groupes P(O) et P(S). On observe en effet une nette diminution de fréquence lorsqu'on substitue à l'oxygène un atome de soufre.

Nous avons précisé la position de la vibration $\nu_{\text{C-O}}$ à 980-1050 cm^{-1} qui est stable dans les composés à phosphore trilié ou tétralié, dans les composés thiono et leurs homologues oxo, mais qui se différencie suivant la nature du radical carboné lié à l'oxygène.

En ce qui concerne le groupement $\text{P-N} \begin{smallmatrix} < \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix}$ nous avons obtenu des résultats précis. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la vibration de valence P-N que nous situons entre 650 et 790 cm^{-1} . Sa position, très variable, dépend de l'environnement autour de l'atome de phosphore mais encore de la partie organique de la molécule : elle est donc couplée avec N-C.

En plus de cette vibration, nous avons situé les absorptions caractéristiques de chaque groupement amide.

Plus difficile à déterminer, la vibration de valence P-C a été attribuée après les absorptions $\nu_{\text{P-O}}$ et $\nu_{\text{P-N}}$. Un calcul de sa fréquence pour une molécule simple $(\text{CH}_3)_2 \text{P(O) Cl}$ nous a permis de situer les deux absorptions $\nu_{\text{P-C}}$ symétrique à 696 cm^{-1} et $\nu_{\text{P-C}}$ antisymétrique à 784 et 763 cm^{-1} . Nous avons généralisé cette attribution et situé la vibration $\nu_{\text{P-C}}$ dans le domaine de fréquence 680-785 cm^{-1} . Très sensible aux changements du radical alkyle, en

particulier à l'effet stérique introduit par les groupements isopropyle et cyclopentyle, la liaison P-C subit également l'influence des changements apportés autour de l'atome de phosphore.

A plus basse fréquence, dans la région $600-700\text{ cm}^{-1}$ nous avons identifié la bande correspondant à la liaison S-C du groupement P-S-C. Souvent recouverte par l'absorption du groupe P(S), elle apparaît détachée dans les composés en P(O). La vibration P-S se trouve à $440-575\text{ cm}^{-1}$, elle peut être confondue avec la vibration P-Cl.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.M. BADGER - J. chem. Phys., 1934, 2, 128.
- (2) W. GORDY - J. chem. Phys., 1956, 14, 305.
- (3) J. LECOMTE - Bull. Soc. chim., 1959, 1409.
- (4) C.J. MEYRICK et T.W. THOMPSON - J. chem. Soc., 1950, 225.
- (5) A. ARBUZOV, M. BATUEV et Y. VINOGRADOVA - Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1946, 54, 603.
- (6) R.C. GORE - Discuss. Faraday Soc., 1950, 9, 138.
- (7) L.J. BELLAMY - Infrared Spectra of Complex molécules (2ème Ed.) Methuen London (1958).
- (8) L.W. DAASCH et D.C. SMITH - Anal. Chem., 1951, 23, 853.
- (9) J.A.A. KETELAAR et H.R. GERSMANN - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1959, 78, 190.
- (10) R.G. GILLIS, J.F. HORWOOD et G.L. WHITE - J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2999.
- (11) L.S. MAYANTZ, E.M. POPOV et M.I. KABACHNIK - Optics and Spectroscopy, 1959, 7, 170.
- (12) C. CHRISTOL et H. CHRISTOL - J. chim. Phys. 1965, 62, 246.
- (13) L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 467.
- (14) E.M. POPOV, M.I. KABACHNIK et L.S. MAYANTZ - Usp. Khim., 1961, 30, 846.
- (15) H. GONCALVES, F. MATHIS et R. WOLF - Bull. Soc. chim., 1961, 1604.
- (16) L.J. BELLAMY, C.P. CONDUIT, R.J. PACE et R.L. WILLIAMS - Trans. Faraday Soc., 1959, 55.
- (17) F.S. MORTIMER - Spectrochim. Acta, 1957, 9, 270.
- (18) H. GERDING et J.W. MAARSEN - Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1957, 76, 481.
- (19) C.E. GRIFFIN - Chem, and Ind., 1960, 1058.
- (20) J. BELL, J. HEISLER, H. TANNEMBAUM et J. GOLDENSON - J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 5185.

- (21) T. GRAMSTAD - Spectrochim. Acta, 1963, 19, 497.
- (22) J. QUINCHON, M. LE SECH et E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. chim., 1962, 169.
- (23) F.N. HOOGE et P.J. CHRISTEN - Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1958, 77, 911.
- (24) J.K. WILMHURST - Can. J. chem., 1959, 37, 1896.
- (25) H.P. KOCH - J. chem. Soc., 1949, 408.
- (26) L.J. BELLAMY - J. chem. Soc., 1955, 4221.
- (27) R.G. JONES et W.J. ORVILLE-THOMAS - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 291.
- (28) R.E. KARARISE - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1377.
- (29) L. PAULING - "Nature of the chemical bond" Cornell University Press Ithoca 1942 p. 58 2ème édition.
L. PAULING - J. amer. chem. Soc., 1922, 54, 3570.
- (30) J.K. WILMHURST - J. chem. Phys., 1957, 27, 1129.
- (31) R.S. MULLIKEN - J. chem. Phys., 1934, 2, 782 et 1935, 3, 573.
- (32) "Steric effects in organic chemistry" édité par M.S. NEWNAN - John Wiley et Sons. Inc. N.Y. 1956.
- (33) R. MATHIS, J. SATGE et F. MATHIS - spectrochim. Acta, 1962, 18, 1463.
- (34) O' SULLIVAN et P.W. SADLER - J. chem. Soc., 1957, 4144.
- (35) H.W. THOMPSON et D.A. JAMESON - Spectrochim. Acta, 1958, 13, 236.
- (36) R.A. ZINGARO, R.M. HEDGES - J. phys. chem., 1961, 65, 1132.
- (37) P.R. WELLS - Chem. Rev., 1963, 63, 171.
- (38) T. GRAMSTAD - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 729.
- (39) M. CHARTON - J. org. Chem., 1964, 29, 1222.
- (40) E.A. BRAUDE et F.C. NACHOD - Determination of Organic Structures by Physical Methods. Academic Press. Inc. Publishers N.Y. chapitre 14.
- (41) L.J. BELLAMY et L. BEECHER - J. chem. Soc., 1952, 475.
- (42) D.E.C. CORBRIDGE - J. appl. chem., 1956, 6, 456.
- (43) D.E.C. CORBRIDGE et E.J. LOWE - J. chem. Soc., 1954, 493.
- (44) R.A. NYQUIST - Appl. Spectr. 1957, 161.
- (45) E.M. POPOV, T.A. MASTRIUKOVA, N.P. RODIONOVA, M.I. KABACHNIK - Z. Obshch. Khim., 1959, 29, 1998.
- (46) F. FEHER et A. BLUMCKE - Chem. Ber., 1957, 90, 1934.
- (47) L.C. THOMAS - Chem. and Ind., 1957, 198.
- (48) L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN - Chem. and Ind., 1961, 1913.
- (49) R.A. Mc IVOR, G.A. GRANT et C.E. HUBLEY - Can. J. Chem., 1956, 34, 1611.

- (50) R.A. Mc IVOR, G.A. GRANT et C.E. HUBLEY - Can. J. Chem., 1959, 37, 869.
- (51) R. ZINGARO - Inorg. Chem., 1963, 2, 192.
- (52) J.G. VERKADE et L.T. REYNOLDS - J. org. Chem., 1960, 25, 663.
- (53) R.A. CHITTENDEN et L.C. THOMAS - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 1679.
- (54) A. SIMON et G. SCHULZE - Naturwiss., 1937, 25, 669.
- (55) M. DELWAULLE et F. FRANCOIS - C.R. Acad. Sci., 1948, 226, 894.
- (56) A. MENNEFEE, D. ALFORD et C.B. SCOTT - J. org. Chem., 1957, 22, 792.
- (57) L. ALMASI, A. HANTZ et L. PASKUCZ - Chem. Ber., 1962, 95, 1582.
- (58) A.F. VASIL'EV - J. Gen. Chem. USSR, 1963, 33, 861.
- (59) J.R. VAN WAZER, C.F. CALLIS, J.N. SHOOLERY et R.C. JONES - J. amer., chem. Soc., 1956, 78, 5715.
- (60) H.S. GUTOWSKY, D.W. Mc CALL et C.P. SLICHTER - J. chem. Phys., 1953, 21, 279.
- (61) N. MULLER, P.C. LAUTERBUR et J. GOLDENSON - J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 3557.
- (62) L. LARSSON - Svensk. Kemisk Tidskrift, 1959, 71, 336.
- (63) S. HUSEBYE - Acta chem. Scand., 1965, 19, 774.
- (64) M.C. LABARRE, D. VOIGT et R. WOLF - C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 1593.
- (65) L.J. BELLAMY et L. BEECHER - J. chem. Soc., 1952, 1701.
- (66) L.J. BELLAMY et L. BEECHER - J. chem. Soc., 1953, 728.
- (67) L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 489.
- (68) M. BAUDLER - Z. Electrochem., 1955, 59, 173.
- (69) B. ACKERMAN, T.A. JORDAN, C. ROLAND et D. SWERN - J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4444.
- (70) J.W. MAARSEN, M.C. SMIT et J. MATZE - Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1957, 76, 713.
- (71) F.K. BUTCHER, B.E. DEUTERS, W. GERRARD, E.F. MOONEY, R.A. ROTHENBURY et H.A. WILLIS - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 759.
- (72) W.J. LEHMANN - J. Molec. Spect., 1961, 7, 261.
- (73) F.K. BUTCHER, W. GERRARD, E.F. MOONEY, R.G. REES et H.A. WILLIS - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 51.
- (74) E. BERGMANN, V.Z. LITTAUER et S. PINCHAS - J. chem. Soc., 1952, 847.
- (75) T. TANAKA - Bull. chem. Soc. Japan, 1960, 33, 446.
- (76) C. GARRIGOU-LAGRANGE - Thèse Bordeaux, 1962.
- (77) A.R. KATRITZKY et N.A. COATS - J. chem. Soc., 1959, 2062.

- (78) R.B. HARVEY et J.E. MAYHOOD - Can. J. Chem., 1955, 33, 1552.
- (79) A. BURGADA - Ann. Chim., 1963, 347. Bull. Soc. chim., 1963, 2335.
- (80) R. MATHIS et J. ROUSSEL - Technique et Science Aéronautique et spatiales 1962, 4, 296.
- (81) B. HOLMSTEDT et L. LARSSON - Acta chem. Scand., 1951, 5, 1179.
- (82) A.B. BURG et A.J. SARKIS - J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 238.
- (83) L. MAIER - Helv., 1964, 47, 2129.
- (84) E.M. EVLETH, Jr, L.D. FREEMAN et R.I. WAGNER - J. org. chem., 1962, 27, 2192.
- (85) J.P. PERCHARD, M.T. FOREL et M.L. JOSIEN - J. Chim. phys., 1964, 654.
- (86) N. SHEPPARD - Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1465.
- (87) L. LARSSON - Acta chem. Scand., 1958, 12, 587.
- (88) M. ARSHAD, A. BEG et M.S. SIDDIQUI - Can. J. Chem., 1965, 43, 608.
- (89) H. NOTH et W. SCHRAGLE - Chem. Ber., 1965, 98, 352.
- (90) K.D. KAESZ et F.G.A. STONE - J. org. Chem., 1959, 24, 635.
- (91) R.C. HINTON et F.G. MANN - J. chem. Soc., 1959, 2835.
- (92) H.R. LINTON et E.R. NIXON - Spectrochim. Acta, 1959, 11, 146.
- (93) H.C. BEACHELL et B. KATLAFSKY - J. chem. Phys., 1957, 27, 182.
- (94) J. GOUBEAU, W. BERGER - Z. anorg. alleg. chem., 1960, 304, 147.
- (95) H. GERDING, J.W. MAARSEN et D.H. ZIJP - Rec. Tr. chim. Pays-Bas, 1958, 77, 361.
- (96) J.R. VAN WAZER - Phosphorus and its compounds, Interscience Publishers, 1958, p. 222.
- (97) J.H. SECRIST et L.O. BROCKWAY - J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 1941.
- (98) M. VAN MEERSSCHE et A. LEONARD - Bull. Soc. chim. Belge, 1959, 68, 683.
- (99) M. VAN MEERSSCHE et A. LEONARD - Bull. Soc. chim. Belge, 1960, 69, 45.
- (100) G. HERZBERG - "Infrared et Raman spectra of polyatomic molécules" 1945 p. 169.
- (101) J.C. LORQUET et S. VASSART - Bull. Soc. chim. Belge, 1959, 68, 336.
- (102) L. MAIER - Helv. chim. Acta, 1963, 46, 2026 et 1964, 47, 1448.
- (103) M. HAYASHI, T. SHIMANOUCI et SANCHIRO MIZUSHIMA - J. chem. Phys., 1957, 26, 608.
- (104) K.B. MAILLION, F.G. MANN, B.P. TONG et V.P. WYSTRACH - J. chem. Soc. 1963, 1327.
- (105) R.A. CHITTENDEN et L.C. THOMAS - Spectrochim. Acta, 1965, 21, 861.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
PARTIE I	13
CHAPITRE I - ABSORPTION DU GROUPEMENT PHOSPHORYLE ...	13
- Introduction	13
- Etude qualitative des composés phosphorés	14
- Relation entre la fréquence d'absorption phosphoryle et la nature des substituants du phosphore	23
CHAPITRE II - ABSORPTION DU GROUPE THIOPHOSPHORYLE ...	37
- Introduction	37
- Fréquence de la vibration de valence P(S)	37
- Etude qualitative des composés thiophosphorés	41
- Relation entre la fréquence d'absorption thiophosphoryle et la nature des substituants du phosphore	47
PARTIE II - ATTRIBUTIONS	53
- Groupement P-O-C	53
- Groupement $P-N \begin{smallmatrix} & C \\ & \diagdown \\ & C \end{smallmatrix}$	66
- Groupement P-C	73
- Groupement P-S-C	80
- Vibration de valence P-Cl	81
PARTIE EXPERIMENTALE	83
CONCLUSION	105
BIBLIOGRAPHIE	109

DEUXIEME THESE

"Proposition donnée par la Faculté"

Vu et approuvé :
Montpellier, le
Le Doyen de la Faculté des Sciences ,
B. CHARLES

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Montpellier,

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques
T Y P O - O F F S E T

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 345
1965

